



UNIVERSIDADE DE UBERABA

PRÓ REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E EXTENSÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO PROFISSIONAL

ANA FLÁVIA QUEIROZ

DESENVOLVIMENTO DE ADJUVANTE FOTOPROTETOR PARA
HERBICIDAS NA CULTURA DE CANA-DE- AÇÚCAR

UBERABA, MG
AGOSTO / 2020



ANA FLÁVIA QUEIROZ

DESENVOLVIMENTO DE ADJUVANTE FOTOPROTETOR PARA HERBICIDAS NA CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Orientador:

Prof. Dr. André Luís Teixeira Fernandes

Coorientador:

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

UBERABA, MG
AGOSTO / 2020

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

- Q32d Queiroz, Ana Flávia.
Desenvolvimento de adjuvante fotoprotetor para herbicidas na cultura de cana-de-açúcar / Ana Flávia Queiroz. – Uberaba, 2020. 71 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.
Orientador: Prof. Dr. André Luís Teixeira Fernandes.
Coorientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer.
1. Defensivos agrícolas. 2. Herbicidas. I. Fernandes, André Luís Teixeira. II. Finzer, José Roberto Delalibera. III. Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 632.954

ANA FLÁVIA QUEIROZ

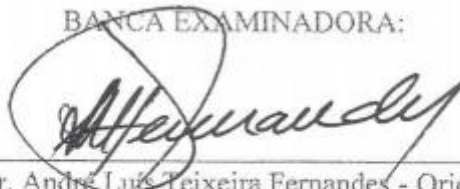
DESENVOLVIMENTO DE ADJUVANTE FOTOPROTETOR PARA HERBICIDAS NA CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.

Aprovada em: 29/08/2020

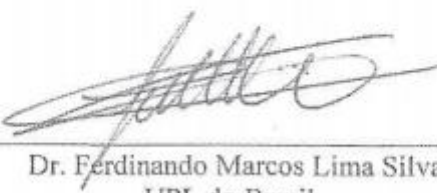
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. André Luís Teixeira Fernandes - Orientador
Universidade de Uberaba



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Universidade de Uberaba



Dr. Ferdinando Marcos Lima Silva
UPL do Brasil

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, João Flávio e Cátia, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado. Me ensinaram que o conhecimento é a maior das conquistas.

A Ana Dhara e Daniela, que sempre estiveram presentes em minha caminhada me dando forças e me apoiando para seguir.

Aos docentes do Mestrado em Engenharia Química da Universidade de Uberaba que tive a oportunidade de conviver pelo conhecimento transmitido.

Aos meus orientadores, Professor Dr. André Luís Teixeira Fernandes e Professor Dr. José Roberto Delalibera Finzer, pela oportunidade de desenvolver este trabalho ao seu lado e pela paciência e todas orientações ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida e por permitir que eu siga buscando a evolução.

Aos meus pais, João Flávio e Cátia, sempre incentivadores, pacientes, atenciosos, que com seu esforço permitiram e me apoiaram mais uma vez a buscar crescimento pessoal e profissional. A Ana Dhara e Daniela, sempre presentes em minha caminhada, agradeço pelos incentivos, pela paciência em todas as vezes que estive ausente e por sempre me auxiliarem na evolução.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. André Luís Teixeira Fernandes e Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer, agradeço pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por todas as orientações e conhecimentos a mim transmitidos.

Aos meus colegas de trabalho Dr. Ferdinando Marcos Lima Silva e Camila Xavier, pelo suporte técnico e contribuição durante a condução dos experimentos e coletas de dados.

À Universidade de Uberaba, pela disponibilidade e estrutura oferecidas ao longo do programa de pós-graduação. Aos queridos colegas do mestrado, que sempre alegraram nossas aulas, que sempre mostraram que apesar das dificuldades erámos capazes de seguir com esta conquista.

Aos docentes do Programa de Mestrado em Engenharia Química da Universidade de Uberaba agradeço pela oportunidade e pelas orientações ao longo do programa. Agradeço pelas contribuições para a construção deste projeto e aos docentes examinadores pelo tempo concedido a leitura e entendimento deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo suporte dado ao desenvolvimento dessa dissertação.

EPÍGRAFE

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!”

(Chico Xavier)

RESUMO

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas da agricultura do Brasil e é a principal matéria-prima utilizada pela indústria sucroalcooleira. Com o modelo de cultivo atual da cana, onde não é mais possível a queima para a colheita, a palhada remanescente da colheita mecânica permanece no campo. A palha sobre o solo forma uma barreira física, que reduz a incidência de luz e ajuda a inibir o crescimento de algumas plantas daninhas, selecionando outras adaptadas a esta condição. Dentre os diferentes manejos de plantas daninhas, a aplicação de herbicidas pré-emergentes é usual, mas nestas condições, o herbicida será interceptado pela palhada, cujo transporte para o solo é feito por lixiviação no período de chuva ou por irrigação. Quando os herbicidas são aplicados no período de seca, os mesmos ficam expostos na superfície da palha, submetidos à radiação solar e podendo alcançar altas temperaturas. Neste ambiente, os herbicidas que apresentam características de fotosensibilidade podem sofrer transformações em suas moléculas e apresentarem fotodegradação, não atingindo sua eficácia total no controle das ervas daninhas. Dentro deste contexto, esta pesquisa teve como objetivo estudar a fotosensibilidade dos herbicidas amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone, propondo o desenvolvimento da formulação de dois adjuvantes, uma suspensão concentrada e um concentrado emulsionável, que permitam proteger suas moléculas da fotodegradação. Para isso, foram conduzidos dois (2) experimentos em laboratórios e um em condições de campo. O experimento conduzido no laboratório *Nature Lab* consistiu na submissão das amostras na câmara de fotoestabilidade na radiação visível nas intensidades de 300, 600, 1200, 2400 k luz e na radiação uv nas intensidades de 50, 100, 200 e 400 W.h.m⁻². Para complementar os estudos, foi desenvolvida uma Câmara de fotodegradação, onde as amostras foram submetidas à radiação visível e uv por 0, 15, 30, 45 e 60 dias e, para simular as condições reais encontradas em aplicações no campo, as amostras foram submetidas à radiação solar por 0, 15, 30, 45 e 60 dias. Os resultados foram avaliados através da fotoestabilidade dos herbicidas sem e com o uso de adjuvantes. Os resultados encontrados para o amicarbazone e sulfentrazone mostraram que o adjuvante ideal para essas moléculas foi a formulação concentrado emulsionável (EC), já para o metribuzin, nenhum dos adjuvantes foi eficaz, sendo necessário o desenvolvimento de um adjuvante específico para esse herbicida em outros trabalhos futuros.

Palavras-Chave: Defensivos agrícolas; Amicarbazone; Sulfentrazone; Metribuzin; Fotodegradação.

ABSTRACT

Sugarcane is one of the main agricultural crops in the country and is the main raw material used by the sugar and alcohol industry. With the current sugarcane cultivation model, where burning for the harvest is no longer possible, the remaining straw from the mechanical harvest remains in the field. The straw on the ground forms a physical barrier, which reduces the incidence of light and helps to inhibit the growth of some weeds, selecting others adapted to this condition. Among the different weed managements, the application of pre-emergent herbicides is quite usual, but under these conditions the herbicide will be intercepted by straw, which is transported to the soil by leaching in the rainy season or by irrigation. When herbicides are applied during the dry season, they are exposed on the straw surface, subjected to solar radiation and can reach high temperatures. In this environment, herbicides that have photosensitivity characteristics can undergo transformations in their molecules and present photodegradation, not reaching their full effectiveness in controlling weeds. Within this context, this research aimed to study the photosensitivity of the herbicides amicarbazone, metribuzin and sulfentrazone, proposing the development of the formulation of two adjuvants, a concentrated suspension and an emulsifiable concentrate, which allows to protect its molecules from photodegradation. For this, two (2) experiments were conducted in laboratories and one in the field. The experiment conducted in the Nature Lab consisted of submitting samples to the photostability chamber in visible radiation at intensities of 300, 600, 1200, 2400 k light and in UV radiation at intensities of 50, 100, 200 and 400 W.h.m⁻². To complement the studies, a photodegradation chamber was developed, where the samples were subjected to visible and UV radiation for 0, 15, 30, 45 and 60 days and to simulate the real conditions found in field applications, the samples were subjected to radiation solar for 0, 15, 30, 45 and 60 days. The results were evaluated through the photostability of the herbicides without and with the use of adjuvants. The results found for amicarbazone and sulfentrazone showed that the ideal adjuvant for these molecules was emulsifiable concentrate (EC) formulation and for metribuzin none of the adjuvants were effective, requiring the development of a specific adjuvant for this herbicide.

Key-Words: Pesticides; Amicarbazone; Sulfentrazone; Metribuzin; Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ranking mundial de uso de defensivos agrícolas em 2017	02
Figura 2 – Fórmula estrutural do amicarbazone.....	16
Figura 3 – Fórmula estrutural do metribuzin.....	17
Figura 4 – Fórmula estrutural do sulfentrazone	18
Figura 5 – Fluxograma de formulações do tipo Concentrado Emulsionável – EC	22
Figura 6 – Fluxograma de formulações do tipo Suspensão Concentrada – SC	23
Figura 7 – Câmara de fotoestabilidade.....	25
Figura 8 – Câmara de fotodegradação parte externa.....	27
Figura 9 – Câmara de fotodegradação parte interna.....	27
Figura 10 – Exposição das amostras na câmara de fotodegradação	28
Figura 11 – Estudo de fotoestabilidade na radiação solar	29
Figura 12 – Curva analítica do amicarbazone em solução	34
Figura 13 – Teste de repetitividade do amicarbazone	35
Figura 14 – Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de amicarbazone 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC.....	36
Figura 15 – Curva analítica do sulfentrazone em solução.....	37
Figura 16 – Teste de repetitividade do sulfentrazone.....	37
Figura 17 – Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de sulfentrazone 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC.....	39
Figura 18 – Curva analítica do metribuzin em solução.....	39
Figura 19 – Teste de repetitividade do metribuzin.....	40
Figura 20 – Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de metribuzin 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC.....	41

Figura 21 – Gráfico da curva de degradação do amicarbazone à radiação visível na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL	44
Figura 22 – Gráfico da curva de degradação do amicarbazone à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL	45
Figura 23 – Gráfico da curva de degradação do amicarbazone à radiação solar	46
Figura 24 – Gráfico da curva de degradação do sulfentrazone à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL	50
Figura 25 – Gráfico da curva de degradação do metribuzin à radiação solar	52
Figura 26 – Gráfico da curva de degradação de metribuzin à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	55
Figura 27 – Gráfico da curva de degradação de metribuzin à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tratamento do produto Dinamic e dosagem de estudo.....	23
Tabela 2 – Tratamento do produto Boral e dosagem de estudo	23
Tabela 3 – Tratamento do produto Unimark e dosagem de estudo	24
Tabela 4 – Estudo de fotodegradação dos herbicidas na radiação visível e UV.....	26
Tabela 5 – Estudo de fotodegradação dos herbicidas na radiação visível e UV na câmara desenvolvida pela UPL.....	28
Tabela 6 – Temperatura e incidência uv nas amostras de amicarbazone.	29
Tabela 7 – Temperatura e incidência uv nas amostras de sulfentrazone e metribuzin .	30
Tabela 8 – Parâmetros utilizados para quantificação dos herbicidas no HPLC	31
Tabela 9 – Preparo da curva analítica do amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin ..	32
Tabela 10 – Análise de degradação amicarbazone exposto à radiação visível.....	42
Tabela 11 – Análise de degradação amicarbazone exposto à radiação UV.....	42
Tabela 12 – Análise de degradação amicarbazone exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL	43
Tabela 13 – Análise de degradação amicarbazone exposto à radiação UV na câmara desenvolvida pela UPL	44
Tabela 14 – Análise de degradação amicarbazone exposto à radiação solar.....	46
Tabela 15 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação visível	48
Tabela 16 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação UV	49
Tabela 17 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	49
Tabela 18 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação UV na câmara desenvolvida pela UPL	50
Tabela 19 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação solar	51
Tabela 20 – Análise de degradação metribuzin exposto à radiação visível.....	53
Tabela 21 – Análise de degradação metribuzin exposto à radiação UV.....	53
Tabela 22 – Análise de degradação metribuzin exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	54

Tabela 23 – Análise de degradação metribuzin exposto à radiação UV na câmara desenvolvida pela UPL	55
Tabela 24 – Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação solar	57
Tabela 25 – Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto à radiação visível	69
Tabela 26 – Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto à radiação UV	69
Tabela 27 – Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	69
Tabela 28 – Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto à radiação uv na câmara desenvolvida pela UPL	69
Tabela 29 – Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto à radiação solar	70
Tabela 30 – Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto à radiação visível	70
Tabela 31 – Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto à radiação UV	70
Tabela 32 – Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	70
Tabela 33 – Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto à radiação UV na câmara desenvolvida pela UPL.....	71
Tabela 34 – Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto à radiação solar	71
Tabela 35 – Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto à radiação visível	71
Tabela 36 – Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto à radiação UV	71
Tabela 37 – Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL.....	72
Tabela 38 – Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto à radiação UV na câmara desenvolvida pela UPL	72
Tabela 39 – Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto à radiação solar	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
PPI	Pré-plantio incorporado
ATP	Trifosfato de adenosina
NADPH ₂	Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina
PROTOX	Enzima protoporfirinogênio oxidase
K _{oc}	Constante de sorção normalizado para teor de carbono orgânico
ZnO	Óxido de zinco
TiO ₂	Dióxido de titânio (TiO ₂).
EC	Formulação de defensivo agrícola tipo concentrado emulsionável
SC	Formulação de defensivo agrícola tipo suspensão concentrada
UV	Radiação Ultravioleta
O/A	Emulsões óleo em água
OSE	Óleo vegetal epoxidado
PVC	Policloreto de vinila
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLP	Controlador Lógico Programável
IHM	Interface Homem-Máquina (IHM)
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
DPR	Desvio padrão relativo
IUPAC	União Internacional de química pura e aplicada
MAPA	Ministério da agricultura pecuária e abastecimento

CLUE-DAD Cromatografia Líquida de ultra eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos

DAA Dias após aplicação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.	4
2.1 Objetivo geral.	4
2.2 Objetivos específicos.	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	5
3.1 Defensivos agrícolas: Definição e classificação.....	5
3.2 Herbicidas.....	6
3.3 A cultura da cana-de-açúcar.	9
3.4 Interferência das plantas daninhas na cultura.....	10
3.5 Influência da palha na ação dos herbicidas.....	12
3.6 Amicarbazone.....	15
3.7 Metribuzin.....	16
3.8 Sulfentrazone.....	17
3.9 Adjuvantes	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Desenvolvimento dos adjuvantes.....	22
4.2 Preparo das caldas de Dinamic, Boral e Unimark	23
4.3 Estudo de fotoestabilidade na câmara de radiação visível e radiação UV	24
4.4 Estudo de fotoestabilidade na câmara de fotodegradação.	26
4.5 Estudo de fotoestabilidade na radiação solar.....	29
4.6 Métodos analíticos para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin.....	31
4.6.1 Validação do método analítico para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Desenvolvimentos e validação de métodos	34
5.1.1 Validação de método analítico para determinação de amicarbazone	34
5.1.2 Validação de método analítico para determinação de sulfentrazone.....	36
5.1.3 Validação de método analítico para determinação de metribuzin	39
5.2 Estudo de fotodegradação dos herbicidas amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin.	41
5.2.1 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de radiação visível e radiação UV	42
5.2.2 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de radiação visível e radiação UV desenvolvida pela UPL.....	43
5.2.3 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de radiação solar	45
5.2.4 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de radiação visível e radiação UV	48

5.2.5 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de radiação visível e radiação UV desenvolvida pela UPL.....	49
5.2.6 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de radiação solar	51
5.2.7 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de radiação visível e radiação UV	53
5.2.8 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de radiação visível e radiação UV desenvolvida pela UPL.....	54
5.2.9 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de radiação solar.....	56
6 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE	69

1 INTRODUÇÃO

A agricultura tem sido praticada há milhares de anos, mas o uso intensivo de defensivos agrícolas teve origem somente após o desenvolvimento da síntese orgânica a partir da segunda guerra mundial, ou seja, após a descoberta das propriedades inseticidas do organoclorado diclorodifeniltricloroetano em 1939 (SPADOTTO et al., 2004).

A indústria química fabricante de defensivos agrícolas, que até então eram utilizados como armas químicas, descobriu na agricultura, um novo mercado, originando então a chamada revolução verde, fase fundamental para acabar com a fome de grande parte da população mundial (LONDRES, 2011).

Apesar de terem sido importantes na chamada revolução verde, o emprego de elevados volumes de defensivos pode gerar impactos diretos no ambiente, havendo a necessidade de desenvolver soluções e sistemas inteligentes que proporcionem caminhos para a segurança alimentar e energética (VASCONCELOS, 2018).

Com o avanço da tecnologia, a produção agrícola está adotando novas ferramentas, como as de sensoriamento, com o objetivo de fornecer um amplo banco de dados de produção e tecnologia robótica que, juntamente com a coleta de dados, possibilitará o manejo preciso de cada unidade produtora, aplicando precisamente as quantidades exatas de defensivos, insumos e até volume hídrico para a máxima produção. A chamada Agricultura 4.0 possibilitará a precisão e o controle de produção, reduzindo as fragilidades da agricultura às intempéries ambientais, aumentando a sustentabilidade do setor e a conexão da produção agrícola, adequando com o ritmo da produção agroindustrial e o consumidor final (PARRONCHI, 2017).

O Brasil se tornou uma das maiores potências agrícolas do mundo e também se destaca por ser um grande consumidor de defensivos agrícolas. Segundo Oliveira (2019), o Brasil ocupa o 44º lugar no *ranking* de utilização de defensivos agrícolas. Por ser um país tropical, a agricultura brasileira não conta com o período de inverno para interromper o ciclo das pragas, doenças e plantas daninhas como ocorre em países de clima temperado e devido a esses fatores, faz-se necessário o emprego em larga escala dos defensivos (VASCONCELOS, 2018).

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), em 2017 os agricultores brasileiros usaram cerca de 540 mil toneladas de defensivos agrícolas, cerca de 50% a mais do que em 2010, movimentando o mercado do país em torno de US\$ 10 bilhões por ano, representando 20% do mercado

global, estimado em US\$ 50 bilhões. O aumento do uso desses produtos, está relacionado à evolução da produção agrícola e a expansão da monocultura no país (VASCONCELOS, 2018).

Segundo Melo (2019), apesar do Brasil de ser considerado o maior consumidor de defensivos agrícolas do mundo em números absolutos, levando em consideração a quantidade de alimento produzida e a área plantada, o Brasil perde para o Japão, União Europeia e Estados Unidos, conforme mostra a Figura 1.



Figura 1 - Ranking mundial de uso de defensivos agrícolas em 2017 (FAO, 2019)

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas agrícolas do país, pois é a principal matéria-prima utilizada pela indústria sucroalcooleira. A colheita da cana-de-açúcar sem queimada deixa sobre o solo uma espessa camada de palha e sua manutenção na superfície do solo pode dificultar a eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência, pois neste sistema o transporte do herbicida para a superfície do solo é feito principalmente pela chuva ou irrigação (MACIEL; VELINI, 2005). Quando o plantio de cana-de-açúcar é feito em período de seca, o crescimento da cana-de-açúcar é paralisado, assim como o crescimento das plantas daninhas e, no retorno da estação das chuvas, caso o herbicida aplicado não tenha uma ação residual eficaz, as plantas daninhas voltam a germinar (BLANCO, 2003).

A utilização de herbicidas pré-emergentes é um dos fatores que determinam grande eficiência no controle de plantas daninhas durante o período crítico de competição no cultivo da cana-de-açúcar (MILLER et al., 1995). Para avaliar a eficácia dos herbicidas, é necessário conhecer suas características físico-químicas, os fatores que influenciam suas atividades e estabilidade no solo. Também é necessário conhecer o período em que a área irá permanecer sem chuva após a aplicação (GODOY et al., 2007), sendo que aplicações em épocas mais secas do ano as chances de ocorrerem longos períodos sem chuva é maior e nestas situações o herbicida fica exposto sobre a camada de palha.

A fotodegradação ou degradação fotoquímica ocorre devido à ação de luz por herbicidas, especialmente no comprimento de onda da luz ultravioleta, o mais destrutivo (RADOSEVICH et al., 1997). Sendo assim, quando as moléculas de herbicidas permanecem expostas à radiação solar, estarão sujeitas à degradação pela luz, em maior ou menor extensão, dependendo de fatores como características e formulação da molécula, tecnologia de aplicação, tempo e intensidade de exposição, tipo de superfície e condições climáticas (DADAZIO, 2018).

No cultivo de cana-de-açúcar, a superfície da palhada está diretamente exposta à radiação solar e esta palhada pode alcançar altas temperaturas facilmente. Com isso, os herbicidas que apresentam características de fotosensibilidade podem sofrer transformações na sua composição e apresentarem fotodegradação (DADAZIO, 2018).

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a fotosensibilidade dos herbicidas amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone, bem como o desenvolvimento de dois adjuvantes com capacidade fotoprotetora em aplicações no campo.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1 Objetivo geral

Estudar a fotosensibilidade dos herbicidas amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone, bem como o desenvolvimento de dois adjuvantes com capacidade fotoprotetora para utilização no campo.

2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar a fotosensibilidade dos herbicidas amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin;
2. Caracterizar a ação dos adjuvantes fotoprotetores em caldas nas formulações de herbicidas a base de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin, em estufa de fotodegradação e em estudos no campo;
3. Validar o método analítico de acordo com a ABNT 14029;
4. Determinar a viabilidade técnica do uso de adjuvantes fotoprotetores para uso em caldas e aplicação no campo

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Defensivos agrícolas: Definição e classificação

Agroquímico, defensivo agrícola, agrotóxico, pesticida, praguicida ou biocida são diferentes denominações empregadas a substâncias, naturais ou sintéticas, destinadas ao combate de pragas (VELASCO; CAPANEMA, 2006).

Por definição, conforme a Lei nº 7.802 de 1989, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção das florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

O Projeto de Lei 6299/02, trata da alteração dos artigos 3º e 9º da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências (BRASIL, 2002).

Os agroquímicos podem ser classificados em orgânicos ou sintéticos, sistêmicos (que penetram a cutícula da planta) e não-sistêmicos (que não penetram o tecido vegetal) e de origem natural ou sintética (PROCHNOW et al., 2011). Os agrotóxicos podem ser classificados ainda por modo de ação, por toxicidade à saúde humana, por periculosidade ambiental e por composição química.

De acordo com a classificação por modo de ação, os defensivos agrícolas incluem inseticidas (combate à insetos), fungicidas (combate à fungos), herbicidas (combate à plantas invasoras), fumigantes (combate à bactérias do solo), algicida (combate à algas), avicidas (combate à aves), nematicidas (combate à nematoides), moluscicidas (combate à moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfolhantes e dissecantes (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Baseando-se em estudos toxicológicos e ecotoxicológicos, defensivos agrícolas podem ser classificados quanto à periculosidade ambiental em seis classes: produtos extremamente tóxicos (Classe I), produtos altamente tóxicos (Classe II), produtos

moderadamente tóxicos (Classe III) e produtos pouco tóxicos (Classe IV), produtos improváveis de causar dano agudo (Classe V) e produtos não classificados (DOU, 2019).

A classificação quanto à toxicidade aos seres humanos é definida por meio de testes e estudos laboratoriais que estabelecem a quantidade de substância necessária para matar 50% dos animais testados em condições experimentais pré-estabelecidas, chamada dosagem letal 50% (DL₅₀). Esta é expressa em miligrama da substância por quilograma da massa corporal do animal (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

De acordo com DOU (2019), os defensivos agrícolas podem ser classificados por sua toxicidade em:

- Classe I (Faixa vermelha): Extremamente tóxicos, com dosagem inferior a 5 mg kg⁻¹;
- Classe II (Faixa vermelha): Altamente tóxicos, com dosagem variando entre 5 - 50 mg kg⁻¹;
- Classe III (Faixa amarelo): Moderadamente tóxicos, com dosagem variando entre 50 - 300 mg kg⁻¹;
- Classe IV (Faixa azul): Pouco tóxicos, com dosagem variando entre 300 - 2000 mg kg⁻¹;
- Classe V (Faixa azul): Improvável de causar dano agudo, com dosagem variando de 2000 - 5000 mg kg⁻¹;
- Não classificado (Faixa verde): Com dosagem superior a 5000 mg kg⁻¹.

3.2 Herbicidas

Os herbicidas são compostos com atividade biológica importante para o controle de plantas ou ervas daninhas indesejadas (STEPHENSON et al., 2006), atuando como inibidores da atividade enzimática/proteica na célula e, consequentemente, desencadeando a morte ou inibindo o desenvolvimento da célula e do organismo (VIDAL, 1997). O seu uso pode prevenir a interferência das plantas daninhas, principalmente no início do ciclo, período que, normalmente, são causadas as maiores perdas nas culturas. Além disto, o uso de herbicidas proporciona um controle efetivo nas linhas de plantio, promovendo uma maior eficácia quando comparado com outros métodos de controle. O seu grau de eficiência pode sofrer interferência de fatores

externos, como: época de aplicação, clima, solo e densidade da infestação (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

Segundo Oliveira Júnior (2011), os herbicidas podem ser classificados quanto à sua forma de aplicação, ao seu mecanismo de ação, à sua seletividade e à época de aplicação.

- Aplicados ao solo: alguns se movem das raízes para as folhas (translocados via xilema) e outros não se movem, matando a planta daninha quando a mesma entra em contato com o herbicida;
- Aplicados às folhas (contato): reagem rapidamente no ponto de contato e não se movem nos sistemas internos das plantas (não translocados);
- Aplicados às folhas (sistêmicos): movimentam-se das folhas para os pontos de crescimento das plantas (translocados via floema).

De forma geral, os herbicidas de contato aplicados na folha exercerão efeito somente onde entrarem em contato com as plantas. Já os herbicidas sistêmicos aplicados na folha serão absorvidos pela planta e translocados, tanto pelo floema quanto pelo xilema, aos seus sítios de ação, que são as regiões de crescimento ativo, de reprodução ou armazenamento (GWYNNE; MURRAY, 1985).

Os herbicidas aplicados no solo são transportados por difusão, entrando em contato com as raízes por interceptação radicular. Esse tipo de herbicida pode ser usado em tratamentos pós-emergentes, porém são mais eficientes quando aplicados diretamente no solo. São vantajosos por permanecerem no solo até que sejam degradados ou lixiviados para regiões onde não exercem seus efeitos (PETERSON et al., 2001). Entretanto, sua efetividade depende do teor de água do solo. Em solos seco, terão baixa dissolução em solução formada no solo, podendo não ser absorvidos pelas plantas e, além disso, são facilmente degradados pela luz (GWYNNE; MURRAY, 1985). Para aplicação deste tipo de herbicida, também se faz necessário o conhecimento do tipo do solo e suas características físico-químicas, especialmente pH, textura e teor de carbono orgânico, uma vez que essas propriedades podem influenciar a seleção da dose a ser utilizada (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

Segundo Oliveira Júnior (2001), a seletividade de um herbicida, indica o espectro de plantas que são controladas ou menos sensíveis ao herbicida, sendo esse conhecimento,

um pré-requisito para o seu uso ou recomendação. A classificação da seletividade é feita em duas categorias:

- Herbicidas seletivos: matam ou restringem severamente o crescimento de plantas daninhas numa cultura, sem prejudicar as espécies de interesse, além de um nível aceitável de recuperação.
- Herbicidas não seletivos: são aqueles de amplo espectro de ação, capazes de matar ou injuriar severamente a maior parte das plantas, quando aplicados nas doses recomendadas.

Para que o controle e a seletividade do herbicida tenham eficiência máxima, é necessário o conhecimento da época de aplicação ideal para se obter esse efeito desejado. São elas:

- Pré-plantio incorporado (PPI): São aplicados ao solo e posteriormente necessitam de incorporação mecânica ou por meio de irrigação. Herbicidas que precisam ser aplicados dessa forma, normalmente apresentam uma ou mais das características: mecanismo de ação que requer o contato do herbicida com a planta antes ou durante a emergência; baixa solubilidade em água; fotodegradação; volatilidade (alta pressão de vapor).
- Pré-emergência: A aplicação é feita após a semeadura ou plantio, mas antes de uma emergência da cultura e das plantas daninhas. Nestas aplicações, a eficácia dos herbicidas depende muito da disponibilidade da água no solo, uma vez que esses produtos atuam sobre etapas como germinação de sementes ou crescimento radicular.
- Pós-emergência: A aplicação é feita quando as plantas daninhas já se encontram emergidas. Neste caso, o herbicida deve ser absorvido em maior parte pela via foliar.

Segundo Carvalho (2013), o comportamento dos herbicidas também pode ser influenciado por fatores ambientais ou derivados de tecnologia de aplicação, afetando diretamente a sua eficiência. Nessa dinâmica, três tipos de processos são envolvidos: processo de transporte, processos de retenção e processos de transformação.

- Processos de transporte: são aqueles em que não ocorre alteração na estrutura química dos herbicidas, mas envolvem a retirada ou o carregamento desses produtos para longe do alvo. Esse processo pode ocorrer através de deriva, volatilização, escoamento superficial e sub-superficial e/ou lixiviação.
- Processos de retenção: são aqueles em que também não ocorre alteração na estrutura química dos herbicidas, mas envolvem a ligação dos herbicidas na fase sólida do solo, ficando indisponíveis para absorção nas plantas. Esse processo pode ocorrer através de precipitação e ou/ sorção dos herbicidas. A sorção envolve dois tipos de processos que são antagônicos, a adsorção (retenção da molécula do herbicida na fase sólida do solo) e a dessorção (passagem da molécula de herbicida adsorvida à fase sólida para a fase líquida do solo).
- Processos de transformação: São processos em que ocorrem alterações na estrutura química dos herbicidas, havendo degradação das moléculas dos herbicidas a compostos secundários ou mesmo sua completa mineralização. Esse processo pode ocorrer através de degradação química (através de reações de hidrólise ou oxirredução), degradação biológica (através de microrganismos) e/ou degradação pela luz (através de fotólise ou fotodegradação).

3.3 A cultura da Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) está entre as culturas mais importantes do agronegócio brasileiro. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e a estimativa de área colhida na safra 2019/20 é de 8382,2 mil hectares, com previsão do total de cana moída de 615,98 milhões de toneladas, apontando um decréscimo de 0,7% em relação à safra anterior (CONAB, 2019).

É uma cultura que apresenta ciclo semiperene, que necessita de período quente e úmido, com intensa radiação solar durante o estágio vegetativo, seguido de período seco na fase de maturação e colheita. O ciclo evolutivo para o cultivo agrícola da cultura pode ser de 12 (cana de ano) e 18 meses (cana de ano e meio) em cana-planta. Após o primeiro corte, o ciclo passa a ser de 12 meses, e a partir do primeiro corte passa a ser denominada de cana-soca (ALFONSI et al., 1987)

A cana-de-açúcar, assim como qualquer outra cultura, apesar de sua grande capacidade de crescimento, pode apresentar acentuadas reduções de produtividade

quando na presença de plantas daninhas, sobretudo nas fases iniciais de seu ciclo. Desse modo, o controle das plantas daninhas tem sido obrigatório em praticamente todas as situações em que se cultiva esta espécie (NEGRISOLI et al., 2004).

Nas duas últimas décadas, a cultura da cana-de-açúcar passou por um grande processo de mudança no seu sistema produtivo para minimizar os impactos ambientais que a colheita tradicional causa, através da adoção de colheita mecanizada sem queima prévia da palha (AZANIA et al., 2002). O sistema de colheita por cana queimada elimina a matéria seca e aumenta a concentração de gás carbônico na atmosfera, contribuindo com o efeito estufa e diminuindo o teor de matéria orgânica no solo, enquanto o sistema de colheita mecanizada sem queima, as folhas, bainhas, ponteiros, além da quantidade variável de pedaços de colmo são cortados, triturados e lançados sobre a superfície do solo, formando uma cobertura residual denominada palha ou palhada (SOUZA et al., 2005). Através da palhada e da implementação da colheita mecanizada, criou-se um novo sistema de produção, denominado de cana-crua (et al., 2009).

A palhada comporta-se como uma camada isolante que se interpõe entre a atmosfera e o solo, podendo influenciar no controle da flora infestante, dependendo da sua composição, periodicidade de produção e pelo tempo de permanência da cobertura morta em uma determinada área (GRAVENA et al., 2004).

Segundo Correia; Durigan (2004), a palha pode interferir na dormência, na germinação e na mortalidade das sementes de plantas daninhas, provocando modificações na comunidade infestante. No entanto, essas mudanças são muito específicas e dinâmicas, pois dependem da quantidade de palha e, principalmente, da espécie daninha, que pode ser favorecida ou não pela cobertura morta.

Com a mudança no processo produtivo da cana-de-açúcar ocorrida nas duas últimas décadas, a utilização de herbicidas em cana-crua é uma das principais medidas de manejo de plantas daninhas (MEDEIROS, 2001).

3.4 Interferência das plantas daninhas na cultura

A ocorrência de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar pode provocar sérias perdas na produtividade quando não são controladas adequadamente, como reduções na quantidade e qualidade do produto colhido, diminuição do número de cortes viáveis, além de aumentar os custos de produção, (SILVA, 2010).

A cana-de-açúcar, apesar de usar de maneira altamente eficiente os recursos disponíveis para seu desenvolvimento, é afetada nas fases iniciais de crescimento pelas plantas daninhas, que competem com a cultura por nutrientes, água, luz e por apresentarem a mesma rota de metabólica de fixação de carbono (C4), interferindo tanto no plantio, como na soqueira (PROCÓPIO et al., 2003).

A intensidade da interferência entre uma cultura agrícola e a comunidade infestante depende de (i) fatores ligados à própria cultura, como a variedade, espaçamento e densidade de plantio, (ii) fatores ligados a comunidade infestante, como composição específica, densidade e distribuição dos indivíduos na lavoura e (iii) da época e extensão do período em que a cultura e a comunidade infestante estiveram em convivência. Além disso, essa interação pode sofrer interferência por condições edafo-climáticas locais, pelas práticas culturais empregadas no preparo e manejo do solo e da cultura (PITELLI, 1985).

Segundo Squassoni (2012), as plantas daninhas podem ser classificadas como dominantes (aquelas que geram grande interferência), secundárias (aquelas que estão presentes em menor densidade e cobertura) e as acompanhantes (aquelas cujo surgimento é ocasional e que praticamente não causam prejuízos econômicos aos cultivos).

Dentre as plantas daninhas, geralmente predominantes em canaviais, sugere-se maior atenção às mamonas (*Ricinus communis*), cordas-de-viola (*Ipomoea spp*), merremia (*Merremia spp*), mucuna-preta (*Mucuna aterrima*), capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*), capim-marmelada (*Brachiaria horizontalis*), capim-colonião (*Panicum maximum*), capim-colchão (*Digitaria horizontalis*), tiririca (*Cyperus rotundus*), grama-seda (*Cynodon dactylon*), dada suas características de agressividade (AZANIA, 2018).

Para minimizar os efeitos negativos das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar, o mais comum é utilizar o controle químico com a aplicação de herbicidas. Os herbicidas utilizados para a cultura da cana são aplicados em condições de pré-emergência ou pós emergência inicial da cultura e das plantas daninhas, apresentando capacidade seletiva, com aspectos de absorção foliar e degradação do herbicida absorvido pela planta cultivada (AZANIA, 2004). Segundo Victoria Filho; Christoffoleti (2004), as recomendações no uso de herbicida são:

- Cana “planta de ano”: plantio realizado entre os meses de setembro a dezembro, com temperatura elevada e com umidade disponível no solo. Nesse período há alta infestação de plantas daninhas, com predominância de gramíneas. Os

herbicidas ideais para essa aplicação são com maior ação para gramíneas em pré ou pós emergência inicial. O período residual desejável é de 90 a 120 dias, dependendo da época de plantio.

- Cana “planta de ano e meio”: plantio realizado de janeiro a abril, com temperatura elevada e umidade disponível no solo. Neste caso, os herbicidas ideais são aqueles aplicados no final do período e que apresentem menor exigência de umidade no solo.
- Cana soca, início de safra (maio a agosto): nesse período, normalmente há baixa temperatura e umidade no solo. Os herbicidas ideais são aqueles que apresentam tolerância a solo seco, atuando sobre dicotiledôneas e gramíneas.
- Cana soca, final de safra (setembro a novembro): nesse período, as condições de temperatura e precipitação pluviométrica favorecem a infestação de plantas daninhas, onde os herbicidas ideais são aqueles que se posicionem na camada superficial do solo, com maior controle de gramíneas.

Para que o manejo químico seja eficiente, é necessário conhecer as características físico-químicas e a dose do herbicida, a espécie a ser controlada, o estágio de desenvolvimento da cultura, os fatores ambientais pré e pós aplicação, tipo e densidade da cobertura sobre o solo e as características físico-químicas do solo (TOLEDO et al., 2009).

Os herbicidas amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone são amplamente aplicados na cultura de cana-de-açúcar. Estes apresentam degradação pela luz, onde ocorre o aumento súbito de energia absorvida pelo herbicida, gerando instabilidade química na molécula e formação de subprodutos indesejáveis (DADAZIO, 2018).

A presença de palha da cana-crua afeta a germinação de plantas daninhas, tornando-se um excelente agente de controle de espécies como gramíneas e dicotiledôneas de sementes pequenas. No entanto, afeta a dinâmica dos herbicidas, limitando seu uso de pré-emergência, o qual não atinge o solo. Segundo Medeiros (2001), a aplicação de herbicidas pré-emergentes nessas áreas torna-se restrita ao uso de produtos que consigam atingir o solo, atravessando a palhada deixada na superfície.

3.5 Influência da palha na ação de herbicidas

O decreto nº 47.700 de 11-03-2003, que regulamenta a lei nº 11.241 de 19-09-2002 promoveu a mudança progressiva do sistema convencional de produção da cana-de-açúcar para a denominada cana-crua, ou seja, colheita sem queima da palha. Com a ausência da queimada, a manutenção da camada de palha na superfície do solo, pode superar até 20 t ha⁻¹ (CORREIA; DURIGAN, 2004).

A palhada da cana-de-açúcar preservada proporciona a cobertura do solo, dificultando a emergência de plantas daninhas, pois reduz a penetração de luz no solo (SILVA et al., 2003). Segundo Pitelli; Durigan (2001), o efeito físico não se restringe apenas ao impedimento da passagem quantitativa e qualitativa da radiação solar, mas também a amenização da amplitude de variação térmica e da variação da umidade na camada superficial do solo. A quantidade de palha deixada sobre o solo após a colheita mecânica da cana, está relacionada à variedade de cana utilizada e depende de fatores como facilidade de despalha do colmo, hábito de crescimento de touceira, uniformidade de altura e tamanho dos ponteiros, produtividade e desenvolvimento das plantas (MANECHINI, 1997).

Além da influência sobre a flora infestante dos canaviais, a manutenção da palha na superfície do solo também pode dificultar a eficácia dos herbicidas aplicados em pré-emergência, pois neste sistema o transporte do herbicida até a superfície do solo é realizado pela água da chuva ou irrigação (MACIEL; VELINI, 2005). Este movimento do herbicida, tanto ascendente como descendente, juntamente com a água, no perfil do solo é chamado de lixiviação. Esse processo é altamente benéfico e necessário nessas aplicações, onde a lixiviação auxilia na incorporação dos herbicidas até as camadas onde estão as sementes das plantas daninhas (ROMAN et al., 2005).

No sistema plantio direto, os herbicidas são aplicados sobre a palha, tornando-se vulneráveis às degradações causadas pela volatilização e/ou fotodegradação, até que sejam lixiviados para o solo (LOCKE; BRYSON, 1997). Segundo Lamoreaux et al., (1993), o transporte dos herbicidas da palha para o solo, depende de fatores como as características físico-químicas do herbicida aplicado, a capacidade da palha de cobrir o solo e de reter o herbicida e o período em que a área permanece sem chuva após a aplicação. Sendo os primeiros 20 mm iniciais de chuva, responsáveis por esse transporte (TOFOLI et al., 2009).

Cavenaghi et al. (2007) avaliaram a interceptação do herbicida amicarbazone (1400 g ha^{-1}), aplicado sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar, em diferentes intervalos de tempo e intensidades de simulações de chuva após a aplicação do herbicida. Os resultados demonstraram que em quantidade de palha igual a superior a 5 t ha^{-1} há interceptação quase total do herbicida aplicado, ou seja, isso demonstra a necessidade de chuva após a aplicação. Também foi observado que o aumento da quantidade de palha diminuiu a quantidade de amicarbazone lixiviado pela ação da chuva simulada. Quanto maior o intervalo de tempo entre a aplicação do herbicida e a primeira chuva, menor é a lixiviação total do produto. No caso, para a quantidade aplicada de 5, 10, 15 e 20 t ha^{-1} de palha, a simulação dos primeiros 20 mm de chuva foi capaz de lixiviar grande parte do herbicida retido pela palha, removendo 76%, 75%, 63% e 58%, respectivamente, do herbicida aplicado.

Rossi et al. (2013) avaliaram a interceptação e lixiviação do metribuzin pela palha de cana-de-açúcar, simulando 5, 10, 15 e 20 t de palha ha^{-1} , em diferentes intervalos de tempo (0, 7, 14 e 28 dias) e níveis de simulações de chuva (2,5; 5,0, 10,0, 20,0, 35,0, 50,0 e 100 mm) após a aplicação do herbicida. Os resultados demonstraram que a quantidade de metribuzin retido em 5 t de palha ha^{-1} foi de 90% e que acima dessa quantidade de palha a retenção teve aumentos gradativos, chegando a retenções próximas a 100%. A simulação de chuva equivalentes de 20 a 30 mm iniciais é suficiente para transposição de 99% do metribuzin, independentemente da quantidade de palha, quando as mesmas permanecem por 0, 1 e 7 dias sem chuva. Porém, o produto é retido quando aplicado sobre a palha e permanece por períodos de até 28 dias sem chuva, sendo necessário pelo menos 100 mm de chuva, que é capaz de transpor o produto até 99%. Também foi observado uma redução significativa na quantidade de metribuzin, nos tratamentos de 7, 14 e 28 dias. Essa redução da transposição do herbicida com o tempo de retenção na palha, pode ser explicada pela maior vulnerabilidade deste à volatilização e/ou fotólise (LOCKE; BRYSON, 1997).

Durigan et al. (2004) avaliaram a interceptação do herbicida sulfentrazone (700 g ha^{-1}), aplicado na presença e na ausência de palha. Os resultados demonstraram que o sulfentrazone teve seu desempenho afetado pela presença de palha, contudo na ausência da palha foi capaz de manter o controle superior a 80% até 90 dias. Já Simoni et al. (2006) avaliaram a interceptação do sulfentrazone (800 g ha^{-1}), aplicado sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar (0, 10 e 20 t de palha ha^{-1}) em diferentes

intervalos de tempo (24 e 168 horas) e intensidades de simulações de chuva (10 e 20 mm) após a aplicação do herbicida. Os resultados demonstraram que a presença de 20 t de palha ha^{-1} diminuiu a eficácia do herbicida, onde a intensidade de chuva de 10 mm não foi suficiente para transpor o herbicida, já a intensidade de chuva de 20 mm foi suficiente para lixiviar o herbicida nas duas concentrações de palha. Foi observado também que o sulfentrazone suporta mais a permanência na palha, pois apresentou eficácia mesmo quando a chuva foi simulada 168 horas após sua aplicação.

Observa-se, portanto, que a eficácia dos herbicidas aplicados sobre a palhada, depende de fatores ligados não somente ao produto e sua formulação, mas também ao tipo e quantidade de palha, umidade da mesma e principalmente à fatores ambientais, como o período de ocorrência e quantidade de chuva após a aplicação dos herbicidas. Observa-se também que quando alguns produtos permanecem sobre a palha por longos períodos sem chuvas, ocorre reduções significativas nas quantidades do herbicida carregado ao solo pela primeira chuva (SILVA, 2010).

Alguns herbicidas têm suas moléculas degradadas devido à radiação solar. Ou seja, neste caso em aplicações onde o herbicida fica exposto sobre a palhada por longos períodos, o produto ficará mais exposto a luz solar, ocorrendo sua degradação e reduzindo sua efetividade, onde o tratamento terá seu custo elevado pois será necessário o uso de maiores doses do produto (BASHAM et al., 1987).

Sendo assim, os herbicidas têm sua dinâmica afetada pela palha, principalmente quando utilizados no período seco do ano. Para o uso racional dos herbicidas residuais no sistema de plantio direto, é necessário o conhecimento das inúmeras variáveis no sistema, da capacidade de sorção na palha e consequentemente disponibilização do herbicida no solo. Assim, é possível chegar nas corretas recomendações de herbicidas, para as distintas condições e épocas de aplicação, fornecendo eficácia no controle de plantas daninhas (PRADO, 2013).

3.6 Amicarbazone

O amicarbazone (Figura 2), é um dos mais importantes herbicidas utilizados na cultura de cana-de-açúcar, para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas. É comercializado na formulação de grânulos dispersíveis em água, na concentração de 700 g de ingrediente ativo por kg de produto. Pertence ao grupo químico das triazolinonas,

possui classe toxicológica II e intervalo de segurança de 269 dias (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005; TOLEDO et al., 2004).

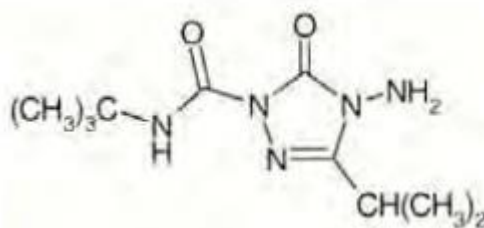


Figura 2 - Fórmula estrutural do amicarbazone (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa)

Apresenta como características principais, elevada solubilidade em água (4600 mg L⁻¹ à temperatura de 20°C), baixa a moderada capacidade de adsorção no solo (Koc = 23 a 37), sendo classificado pelo IBAMA como herbicida de alta mobilidade no solo (Toledo et al., 2004). É um herbicida não volátil, pois apresenta pressão de vapor de 1,3 x 10⁻⁶ Pa à temperatura de 20°C. Deste modo, o mecanismo de degradação inicial, é através de dissipação, atribuída à degradação microbiana (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

Este herbicida controla plantas daninhas como mono e dicotiledôneas, sendo absorvido pelo sistema radicular e pelas folhas. É aplicado em pré emergência e pós emergência precoce, com tempo de meia-vida no solo, variando de 90 a 180 dias, dependendo das condições de solo e clima, da dose, tipo e textura do solo, teor de matéria orgânica e quantidade de chuvas (TOLEDO et al., 2009).

Seu mecanismo de ação atua na inibição da fotossíntese das plantas daninhas, atuando na reação de Hill (fotossistema II), interrompendo o transporte de elétrons e paralisando a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH₂, tendo como sintoma final a destruição das membranas e perda de clorofila (TOLEDO et al., 2009).

3.7 Metribuzin

O metribuzin, cuja estrutura é apresentada na Figura 3, pertence ao grupo químico das triazinonas, sendo recomendado para uso em pré e pós-emergência, com tempo de meia vida no solo, variando de 30 a 60 dias, dependendo das condições de solo e clima. Apresenta como características principais, elevada solubilidade em água (10700 mg L⁻¹ à temperatura de 20°C), baixa adsorção no solo, sendo facilmente lixiviável. É um

herbicida não volátil, pois apresenta pressão de vapor de 0,121 mPa à temperatura de 20°C (IUPAC, 2020).

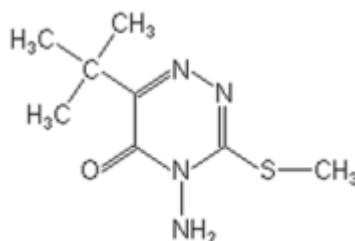


Figura 3 – Fórmula estrutural do metribuzin (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa).

Seu mecanismo de ação, atua na inibição da fotossíntese, através do bloqueio de fluxo de elétrons no fotossistema II entre Qa e Qb ocasionado pela ligação do herbicida ao sítio de ligação da Qb, na proteína D1 do fotossistema II (OLIVEIRA JUNIOR, 2001).

Segundo Caetano et al., (1996) o herbicida é absorvido via foliar e pelas radículas, se transloca via xilema, e é acumulado nas folhas, caules e raízes, sendo que nas plantas susceptíveis provoca manchas de clorose nas folhas, seguidas de necrose após a emergência do solo e por fim, a morte.

O metribuzin vem sendo utilizado na cana-de-açúcar, por ser um herbicida de aplicação em pré-emergência, recomendado principalmente para o controle de plantas daninhas de folha larga (ROSSI et al., 2013).

3.8 Sulfentrazone

O sulfentrazone, cuja estrutura é apresentada na Figura 4, é um ingrediente ativo de herbicidas seletivos, recomendado para o controle de plantas daninhas anuais e aplicado em pré-emergência, com tempo de meia-vida no solo, variando de 24 a 113 dias, dependendo das condições de solo e clima, da dose, tipo e textura do solo, teor de matéria orgânica e quantidade de chuvas (OHMES et al., 2000). Esta substância atua na inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), resultando no acúmulo da protoporfirinogênio no cloroplasto, dando origem ao oxigênio provocando a peroxidação dos lipídeos das membranas e levando a célula a morte (CARVALHO et al, 2008).

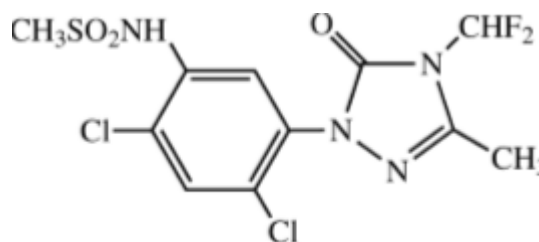


Figura 4 – Fórmula estrutural do sulfentrazone (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa).

É considerado um herbicida ácido fraco, com constante de ionização (pKa) igual a 6,56, apresentando como características principais, elevada solubilidade em água (780 mg L⁻¹). É um herbicida não volátil, pois apresenta pressão de vapor de $1,30 \times 10^{-4}$ mPa à temperatura de 20°C (GREY et al., 1997; RODRIGUES & ALMEIDA, 2011). Deste modo, o mecanismo de degradação inicial, é através da dissipação, atribuída à degradação microbiana (OHMES et al., 2000).

3.9 Adjuvantes

Adjuvantes são substâncias ou compostos sem propriedade fitossanitária, adicionados na calda para manutenção da sua estabilidade, facilidade de aplicação, aumento da eficiência e/ou diminuição de riscos. Há adjuvantes específicos para solucionar ou amenizar determinados tipos de problemas no momento do preparo da calda (CARVALHO, 2013). São divididos em dois grupos: os úteis, que atuam como facilitadores do processo de pulverização, por meio da redução dos efeitos negativos da pulverização e não influenciam diretamente na eficiência do defensivo (surfactantes, espalhantes, umectante, detergentes, dispersantes, adesivos, fotoprotetores, entre outros) e os ativadores, que atuam na melhoria da atividade dos defensivos, aumentando a taxa de absorção, promovendo maior eficiência do mesmo (óleo mineral ou vegetal, entre outros) que afetam a absorção devido à sua ação direta sobre a cutícula (VARGAS; ROMAN, 2006).

Alguns herbicidas podem apresentar um efeito de decomposição das suas moléculas por ação da luz, principalmente pela luz solar, esse efeito é chamado de “fotodecomposição”. A energia luminosa, dependendo da intensidade, pode provocar a excitação dos seus elétrons e, por consequência, resultando no rompimento de ligações

químicas nas moléculas herbicidas e/ou atuar como catalisador em outros processos físico-químicos, como a hidrólise, que resultam na decomposição da molécula. Assim, a aplicação de um herbicida à superfície do solo sem incorporação mecânica ou sem ocorrência de chuva para incorporá-lo expõe as substâncias à ação da radiação solar (ROMAN et al., 2005).

Para esses casos, é necessário o uso de adjuvantes com funções fotoprotetoras incorporados no tanque de pulverização. Esses adjuvantes, atuam como adesivos retendo o defensivo mais rapidamente no alvo, reduzindo a velocidade de volatilização e inibindo a degradação por raios ultravioletas (UV) (HOCK, 1998). Segundo Green (2001), esse tipo de adjuvante também pode atuar através de alguns processos físicos ou químicos, aumentando a taxa de retenção do herbicida pela cutícula ou por absorção dos raios ultravioletas.

A radiação solar é composta por radiações eletromagnéticas não ionizantes, classificadas pelo seu comprimento de onda, sendo elas: radiações ultravioletas (100 - 400 nm), visíveis (400 - 800 nm) e infravermelhas (acima de 800 nm). O comprimento de onda é inversamente proporcional a energia e a capacidade de penetração da mesma, ou seja, a energia da radiação solar aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação UV é a de menor comprimento de onda e, conseqüentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas (OSTERWALDER, 2000).

Os fotoprotetores são classificados como orgânicos ou inorgânicos, dependendo do seu mecanismo de ação. Os protetores orgânicos são formados por moléculas contendo anéis aromáticos conjugadas com um grupo para elétron doador e um grupo orto elétron aceptor, capazes de absorver a radiação UV (alta energia) e transformá-la em radiações com menor energia, onde o excesso de energia, será reemitido na forma de calor, luz, ou é usado em reação fotoquímica como a isomerização (ANONIOU et al., 2008; Enciclopédia de absorvedores de UV para produtos com filtro solar, 1995). Exemplos desses componentes são ácido *p*-aminobenzóico (PABA), salicilatos, cinamatos, benzofenonas, avobenzona, octinoxato, antranilatos (LOWE et al., 1997). Os protetores inorgânicos são compostos por óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂). Esses compostos são semicondutores e a absorção da radiação UV permite que os elétrons excitados da banda de valência migrem para a banda de condução, liberando energia como comprimento de onda maior na forma de energia térmica ou radiação com

comprimento de onda na região do infravermelho (LOWE et al., 1997). Os filtros inorgânicos são constituídos por partículas e quando usados como filtros solares são incorporados em formulações onde ficam suspensos, sendo o tamanho de partícula do óxido de extrema importância para a eficácia do produto (DE PAOLA, 2001).

O TiO_2 , atua como barreira física, com capacidade de dispersar e absorver a radiação UV (LOWE et al., 1997). É um composto polimórfico e pode ser encontrado em três fases cristalinas: rutilo, anatásio e broquita (SADRIEH et al., 2010). As estruturas são diferenciadas pelas suas propriedades físicas, como índice de refração, reatividade química e reatividade fotoquímica. Somente as fases anatásio e rutilo são utilizadas para formulações de protetor solar (SERPONE et al., 2007). Sendo que os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatásio, apresentando maior índice de refração (concedendo ao mesmo maior poder opacificante), maior estabilidade e alta densidade. O rutilo apresenta de 20 a 30% mais poder de cobertura que o anatásio (FAZENDA, 2009).

Quando usado em filtros solares, apresenta uma faixa de proteção com espectro que se estende da região UVA II até UVB (SERPONE et al., 2007). O mesmo se deposita sobre a pele e reflete toda a luz visível, tendo como efeito final um visual branco, formado pelo filme de partículas sobre a pele. As partículas mais brancas são aquelas que difundem a luz com maior eficiência. Existindo assim, uma relação entre o comprimento de onda que o TiO_2 reflete em função do tamanho da superfície da partícula, seguindo a lei de Mie, em que uma onda plana harmônica eletromagnética incide sobre uma partícula esférica, dando origem a um campo eletromagnético espalhado e transmitido ao interior da partícula. (SADRIEH, et al., 2010). O tamanho de partícula ideal para essa difusão, no caso do TiO_2 é de $0,25 \mu\text{m}$ (PINNELL, 2000).

A fotoproteção também é influenciada pelo veículo e seus componentes, bem como a espessura e uniformidade do filme formado sobre a pele (DE PAOLA, 2001). Veículos oleosos e emulsões O/A aumentam a proteção contra a ação da luz formando uma película de revestimento com propriedade emoliente, criando um obstáculo à penetração luminosa (FLOYD et al., 1997). O óleo de soja epoxidado (OSE) é um produto químico muito utilizado na indústria de PVC, como co-estabilizante e plastificante secundário. O processo de epoxidação consiste em diversas reações exotérmicas que ocorrem em fases líquidas distintas, com transferência de massa entre as fases. Onde as saturações (duplas ligações) dos triglicerídeos originais do óleo de soja,

são substituídos por anéis oxirânicos (grupo epóxido) (QUADROS JR., 2015). Um dos aspectos mais importantes a ser considerado na determinação da qualidade dos óleos vegetais epoxidados é o teor de grupamentos oxirânicos, pois, a princípio quanto maior este teor, maior a compatibilidade e melhor a permanência do produto na resina de PVC. Estes plastificantes também são de interesse especial para a indústria de PVC pois podem atuar como estabilizantes térmicos e/ou fotoestabilizantes (RABELLO, 2000).

O óleo vegetal epoxidado, atuará sobre a espalhabilidade e capacidade de penetração. Assim, a eficácia do fotoprotetor está relacionada com a espessura do filme e sua espalhabilidade (CASWELL, 2001; DE PAOLA, 2001; FLOYD et al., 1997).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O projeto de pesquisa foi conduzido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Estação Experimental da UPL do Brasil – Ituverava – SP, onde os adjuvantes foram avaliados quanto à sua capacidade de fotoproteção em calda com os agroquímicos: Dinamic (Amicarbazone 700 g/kg WG), Boral (Sulfentrazone 500 g/L SC) e Unimark (Metribuzin 700 g/kg).

4.1 Desenvolvimento dos adjuvantes

Foram desenvolvidas duas formulações adjuvantes com capacidade fotoprotetora, do tipo Concentrado Emulsionável (EC) e Suspensão Concentrada (SC). A formulação EC é composta pelo ingrediente ativo (óleo vegetal epoxidado) na concentração de 20% solubilizado em um solvente orgânico. A formulação SC é composta pelo ingrediente ativo (TiO_2 na forma rutilo) na concentração de 60% disperso em meio aquoso.

A produção de adjuvantes líquidos do tipo concentrado emulsionável se deu conforme o fluxograma da Figura 5. As matérias primas foram adicionadas em béquer, com um sistema de agitação mecânica e após homogeneização, o produto acabado foi filtrado e envasado.

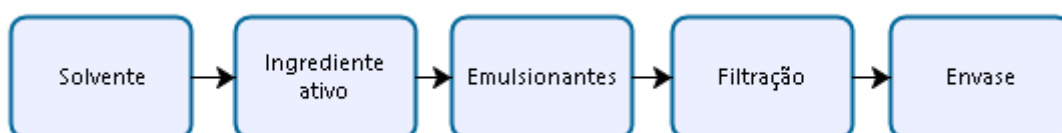


Figura 5 – Fluxograma de formulações do tipo Concentrado Emulsionável – EC
Fonte: Autor,(2020)

A produção de adjuvantes líquidos do tipo suspensão concentrada (SC) se deu conforme o fluxograma da Figura 6. As matérias primas foram adicionadas em um béquer, com um sistema de agitação mecânica. Após homogeneização, a pré mistura passou pela etapa de moagem, através de um moinho de esferas até atingir o tamanho de partícula ideal. Após a moagem, a mistura foi transferida para um béquer com sistema de agitação mecânica, onde foi adicionado o espessante e mantida a agitação por 30 minutos. Após a homogeneização da mistura, o produto foi envasado.

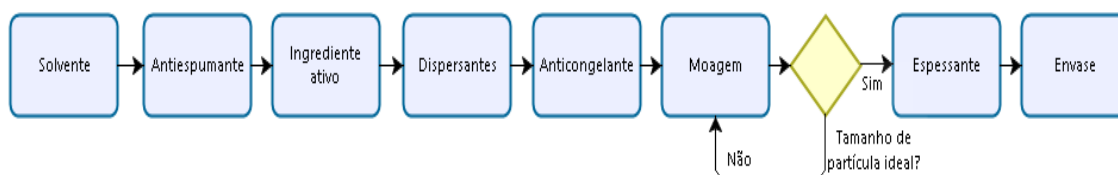


Figura 6 – Fluxograma de formulações do tipo Suspensão Concentrada – SC. (Autor, 2020)

4.2 Preparo das caldas de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin

Para simular as condições reais de aplicação dos herbicidas no campo, foram adotados três tratamentos diferentes para cada produto, simulando diferentes condições de aplicação: com e sem uso de adjuvantes fotoprotetores, sendo submetidos em diferentes condições de exposição: câmara de radiação visível e radiação UV, câmara de fotodegradação e radiação solar.

Para o estudo do amicarbazone, o preparo da solução de 1500 mL foi feito com volume 200 vezes menor que a dosagem recomendada para campo, para o volume de aplicação de 150 L ha⁻¹. Esse cálculo foi baseado no desenvolvimento do método analítico em Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para essa molécula, sendo essa dosagem a quantidade ideal para a quantificação do amicarbazone.

Foram preparadas três caldas de 1500 mL para cada produto, com as doses recomendadas para uso no campo de cada mistura nas concentrações informadas nas Tabelas 1,2 e 3.

Tabela 1 - Tratamento do produto Dinamic dosagem de estudo

Nº	Tratamento	Dose comercial recomendada para campo	Dose do estudo	Preparo da Solução de 1500 mL
1	Amicarbazone	2000 g ha ⁻¹	10 g ha ⁻¹	0,10 g
2	Amicarbazone + Adjuvante SC	2000 g ha ⁻¹ + 500 mL ha ⁻¹	10 g ha ⁻¹ + 2,5 mL ha ⁻¹	0,10 g + 0,025 mL
3	Amicarbazone + Adjuvante EC	2000 g ha ⁻¹ + 500 mL ha ⁻¹	10 g ha ⁻¹ + 2,5 mL ha ⁻¹	0,10 g + 0,025 mL

Tabela 2 - Tratamento do produto Boral e dosagem de estudo

Nº	Tratamento	Dose comercial recomendada para campo	Dose do estudo	Preparo da Solução de 1500 mL
1	Sulfentrazone	1600 mL ha ⁻¹	16 mL ha ⁻¹	0,16 mL
2	Sulfentrazone + Adjuvante SC	1600 mL ha ⁻¹ + 1000 mL ha ⁻¹	16 mL ha ⁻¹ + 5 mL ha ⁻¹	0,16 mL + 0,05 mL
3	Sulfentrazone + Adjuvante EC	1600 mL ha ⁻¹ + 1000 mL ha ⁻¹	16 mL ha ⁻¹ + 5 mL ha ⁻¹	0,16 mL + 0,05 mL

Para o estudo do sulfentrazone o preparo da solução de 1500 mL foi feito com volume 100 vezes menor que a dosagem recomendada para campo, para o volume de aplicação de 150 L ha^{-1} . Esse cálculo foi baseado no desenvolvimento do método analítico em HPLC para essa molécula, sendo essa dosagem a quantidade ideal para a quantificação do sulfentrazone.

Tabela 3 - Tratamento do produto Unimark e dosagem de estudo

Nº	Tratamento	Dose comercial recomendada para campo	Dose do estudo	Preparo da Solução de 1500 mL
1	Metribuzin	2700 g ha^{-1}	$10,8 \text{ g ha}^{-1}$	0,108 g
2	Metribuzin + Adjuvante SC	$2700 \text{ g ha}^{-1} + 1000 \text{ mL ha}^{-1}$	$10,8 \text{ g ha}^{-1} + 5 \text{ mL ha}^{-1}$	0,108 g + 0,05 mL
3	Metribuzin + Adjuvante EC	$2700 \text{ g ha}^{-1} + 1000 \text{ mL ha}^{-1}$	$10,8 \text{ g ha}^{-1} + 5 \text{ mL ha}^{-1}$	0,108 g + 0,05 mL

Para o estudo do metribuzin, o preparo da solução de 1500 ml foi feito com volume 250 vezes menor que a dosagem recomendada para campo, para o volume de aplicação de 150 L ha^{-1} . Esse cálculo foi baseado no desenvolvimento do método analítico em HPLC para essa molécula, sendo essa dosagem a quantidade ideal para a quantificação do metribuzin.

A pesagem dos produtos utilizados durante o preparo da calda foi realizada em uma balança analítica marca Metler Toledo modelo MS205DU/A (METTLER TOLEDO, EUA) com resolução de 0,01 mg devido a sua maior sensibilidade. Após a pesagem, os produtos foram adicionados em 1500 mL de água, previamente medidos com a ajuda de uma proveta graduada, as caldas foram agitadas manualmente até homogeneização completa dos produtos. As misturas foram separadas em frascos (*vials*) de 2 mL e foram submetidas aos três tipos de exposição anteriormente mencionados.

Os tratamentos foram realizados em triplicata e os dados foram avaliados estatisticamente através da análise de regressão linear simples, onde foi avaliado como as mudanças da variável independente (tempo de exposição), afetam a variável dependente (fotosensibilidade das moléculas).

4.3 Estudo de fotoestabilidade na câmara de radiação visível e radiação UV

O estudo foi conduzido no Laboratório *Nature Lab*, localizado em São Carlos, com a finalidade de avaliar a fotoestabilidade dos herbicidas amicarbazone, metribuzin e

sulfentrazone com e sem uso dos adjuvantes fotoprotetores. Os estudos iniciaram no dia 20 de maio de 2019.

Foi utilizada uma câmara para estudos de fotoestabilidade (Figura 7) modelo EC/0,2/R-F, da marca Mecalor. De acordo com o fornecedor, este equipamento possui um Controlador Lógico Programável (CLP) com Interface Homem-Máquina (IHM) com as funções de indicação de radiação acumulada durante o ensaio e alarme sonoro indicando quando a radiação e potência luminosa de ensaio chegar ao valor estipulado. O sistema de luminosidade é composto por um sensor de radiação para medição da luz UV e um sensor (luxímetro) para medição da luz visível com saídas analógicas. O radiômetro e o luxímetro enviaram sinal de 4 a 20 mA para registro da intensidade de luz no CLP. Os sensores de radiação luminosa fornecidos possuem calibração rastreável. O Sistema de Monitoramento de Luminosidade elimina a necessidade de aquisição das medidas de radiação luminosa manualmente, de modo a facilitar e garantir a operação do equipamento com maior controle e precisão.



Figura 7 - Câmara de fotoestabilidade. Fonte (MECALOR)

As amostras utilizadas neste estudo ficaram expostas na radiação visível e na radiação UV até atingirem as intensidades determinadas, conforme Tabela 4.

Após o tempo de exposição, os ingredientes ativos das misturas (amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone) foram analisados no cromatógrafo líquido HPLC, modelo 1260 Infinity da marca Agilent e foram comparados com as amostras ambientes para se obter o real valor de degradação de cada ingrediente ativo.

Tabela 4 - Estudo de fotodegradação dos herbicidas na radiação visível e uv na câmara desenvolvida pela UPL

Nº	Tratamento	Tipo de radiação	Intensidade
1	Produto	Visível	300 k lux
2	Produto + Adjuvante SC		
3	Produto + Adjuvante EC		
4	Produto		600 k lux
5	Produto + Adjuvante SC		
6	Produto + Adjuvante EC		
7	Produto		1200 k lux
8	Produto + Adjuvante SC		
9	Produto + Adjuvante EC		
10	Produto		2400 k lux
11	Produto + Adjuvante SC		
12	Produto + Adjuvante EC		
13	Produto	UV	180 KJ/m ²
14	Produto + Adjuvante SC		
15	Produto + Adjuvante EC		
16	Produto		360 KJ/m ²
17	Produto + Adjuvante SC		
18	Produto + Adjuvante EC		
19	Produto		720 KJ/m ²
20	Produto + Adjuvante SC		
21	Produto + Adjuvante EC		
22	Produto		1440 KJ/m ²
23	Produto + Adjuvante SC		
24	Produto + Adjuvante EC		

4.4 Estudo de fotoestabilidade na câmara de fotodegradação

Para avaliar a fotodegradação dos herbicidas, foi necessário o desenvolvimento de um equipamento que possibilitasse a condução desta pesquisa. Dessa forma, foi desenvolvido um sistema de câmara de fotodegradação pela UPL do Brasil, sendo o estudo conduzido no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, localizado em Ituverava-SP.

O equipamento, conforme Figuras 8, 9 e 10, foi constituído por uma caixa com um sistema de iluminação fluorescente, com potência de 23 watts e 3000 k luz branca e que pode ser trocado por um sistema de iluminação UV, com potência de 25 watts e 340 mA.

A lâmpada fluorescente possui quatro componentes básicos: um tubo de vidro transparente, dois eletrodos (um em cada ponta), uma mistura de gases e um material que reveste internamente o tubo. O vidro da lâmpada é revestido internamente por um material à base de fósforo e têm em seu interior gás nobre à baixa pressão (argônio). Quando esse gás é excitado pela passagem de corrente ele emite radiação ultravioleta que em contato com o material que reveste o vidro libera luz. As lâmpadas fluorescentes funcionam de modo semelhante aos tubos de descarga de gás néon, possuem um par de eletrodos em cada extremo. O tubo de vidro é coberto com um material à base de fósforo. Este quando excitado com radiação ultra-violeta, gerada pela ionização dos gases, produz luz visível que é refletida para o ambiente (SANTOS et al., 2015). Com isso, esse equipamento possibilita a incidência da luz visível e luz UV nas amostras pelo período de vinte e quatro horas por dia.



Figura 8 - Câmara de fotodegradação parte externa (Autor, 2019)



Figura 9 - Câmara de fotodegradação parte interna (Autor, 2019)



Figura 10 - Exposição das amostras na câmara de fotodegração (Autor, 2019)

Diferente do estudo anterior, onde as amostras atingiram as intensidades previamente determinadas, as amostras utilizadas neste estudo ficaram expostas à radiação visível durante 24 horas, pelos períodos de 0, 15, 30, 45 e 60 dias, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Estudo de fotodegradação dos herbicidas na radiação visível e uv

Nº	Tratamento	Tipo de radiação	Período (dias)
1	Produto	Visível e UV	0
2	Produto + Adjuvante SC		
3	Produto + Adjuvante EC		
4	Produto		15
5	Produto + Adjuvante SC		
6	Produto + Adjuvante EC		
7	Produto		30
8	Produto + Adjuvante SC		
9	Produto + Adjuvante EC		
10	Produto		45
11	Produto + Adjuvante SC		
12	Produto + Adjuvante EC		
13	Produto		60
14	Produto + Adjuvante SC		
15	Produto + Adjuvante EC		

Como os dois estudos foram iniciados no mesmo dia, foi utilizada a amostra de 0 dia para o estudo de luz visível e o de luz UV. Após o tempo de exposição, os ingredientes ativos das misturas (amicarbazone, metribuzin e sulfentrazone) foram analisados no cromatógrafo líquido HPLC, modelo 1260 Infinity, da marca Agilent e foram comparados com as amostras ambientes para se obter o real valor de degradação de cada ingrediente ativo.

4.5 Estudo de fotoestabilidade na radiação solar

Para avaliar a eficácia das câmaras de fotodegradação e para simular as condições reais dos herbicidas quando aplicados no campo, as amostras foram expostas à radiação solar. Este estudo foi conduzido na Estação Experimental da UPL do Brasil, localizada em Ituverava-SP. As amostras utilizadas neste estudo ficaram expostas durante todo o período do dia, onde a radiação solar incidiu diretamente nos *vials* durante 0, 15, 30, 45 e 60 dias, conforme Figura 11.



Figura 11 - Estudo de fotoestabilidade na radiação solar (Autor, 2019)

O estudo do herbicida amicarbazone teve início no dia 01 de julho de 2019, sendo finalizado no dia 30 de agosto de 2019. As amostras ficaram expostas à radiação solar com temperatura e incidência da radiação UV, conforme mostra a Tabela 6, segundo o INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), estação de Ituverava-A753.

Tabela 6 - Temperatura e incidência uv nas amostras de amicarbazone. Fonte: INMET

Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação Total (kJ/m²)	Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação total (kJ/m²)
01/07/2019	19,53	639,85	15356,34	14/07/2019	19,84	817,02	19608,36
02/07/2019	18,69	645,45	15490,75	15/07/2019	21,24	791,12	18986,78
03/07/2019	19,68	811,59	19478,2	16/07/2019	20,02	740,84	17780,2
04/07/2019	18,19	763,69	18328,66	17/07/2019	16,97	926,4	22233,48
05/07/2019	18,21	230,54	5532,95	18/07/2019	17,68	687,78	16506,7
06/07/2019	14,54	803,43	19282,17	19/07/2019	19,42	825,5	19811,92
07/07/2019	10,32	829,32	19903,69	20/07/2019	17,7	806,93	19366,42
08/07/2019	14,47	814,59	19550,4	21/07/2019	18,66	601,1	14426,39
09/07/2019	18,14	786,12	18866,8	22/07/2019	20	718,34	17240,14
10/07/2019	16,85	826,67	19839,98	23/07/2019	19,73	824,11	19778,72
11/07/2019	15,53	838,24	20117,78	24/07/2019	20,61	905,69	21736,49
12/07/2019	17,12	829,61	19919,52	25/07/2019	20,85	820,77	19698,56
13/07/2019	19,14	814,03	19536,61	26/07/2019	20,98	892,93	21430,21

Continuação Tabela 6 - Temperatura e incidência uv nas amostras de amicarbazone.

Fonte: INMET

Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação Total (kJ/m²)	Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação total (kJ/m²)
27/07/2019	20,59	964,63	23151,12	14/08/2019	21,81	713,79	17131,01
28/07/2019	18,78	950,4	22809,52	15/08/2019	21,3	812,62	19502,9
29/07/2019	21,13	654,75	15713,89	16/08/2019	19,8	838,57	20125,71
30/07/2019	21,49	1008	24192	17/08/2019	21,04	830,39	19929,47
31/07/2019	21,45	1016,48	24395,6	18/08/2019	21,67	789,4	18945,48
01/08/2019	21,1	1048,98	25175,6	19/08/2019	22,16	433,89	10413,27
02/08/2019	22,15	901,29	21630,91	20/08/2019	21,79	395,42	9489,96
03/08/2019	17,78	460,25	11046,09	21/08/2019	21,67	807,51	19380,33
04/08/2019	15,96	513,71	12329	22/08/2019	21,7	829,46	19907,04
05/08/2019	15,88	231,81	5563,34	23/08/2019	18,12	719,21	17260,93
06/08/2019	19,05	605,45	14530,8	24/08/2019	18,61	881,59	21158,27
07/08/2019	20,1	1057,44	25378,52	25/08/2019	20,78	870,05	20881,24
08/08/2019	21,02	805,62	19334,86	26/08/2019	23,38	868,1	20834,45
09/08/2019	21,02	746,77	17922,49	27/08/2019	23,87	817,94	19630,54
10/08/2019	21,98	733,64	17607,44	28/08/2019	22,21	547,79	13146,95
11/08/2019	21,56	801,07	19225,59	29/08/2019	22,5	592,36	14216,58
12/08/2019	23,81	806,33	19351,89	30/08/2019	23,8	852,5	20459,95
13/08/2019	22,5	700,33	16807,84	-	-	-	-

O estudo dos herbicidas sulfentrazone e metribuzin tiveram início no dia 20 de dezembro de 2019, sendo finalizado no dia 18 de fevereiro de 2020. As amostras ficaram expostas à radiação solar com temperatura e incidência UV, conforme mostra a Tabela 7, segundo o INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), estação de Ituverava-A753.

Tabela 7 - Temperatura e incidência uv nas amostras de sulfentrazone e metribuzin.

Fonte: INMET

Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação Total (kJ/m²)	Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação total (kJ/m²)
20/12/2019	23,84	817,51	1960,34	09/01/2020	24,13	802,69	19264,47
21/12/2019	23,72	933,33	22399,82	10/01/2020	24,61	811,17	19468,10
22/12/2019	23,44	737,00	17687,99	11/01/2020	26,20	1123,48	26963,45
23/12/2019	21,79	694,41	16665,94	12/01/2020	25,20	480,71	11537,09
24/12/2019	24,69	1113,17	26716,15	13/01/2020	25,63	1403,88	33693,12
25/12/2019	25,42	1231,27	29550,53	14/01/2020	25,85	1448,33	34760,03
26/12/2019	25,05	1057,78	25386,77	15/01/2020	26,40	1058,35	25400,29
27/12/2019	25,40	1177,49	28259,72	16/01/2020	27,18	1380,34	33128,14
28/12/2019	25,25	1161,67	27880,09	17/01/2020	25,39	569,17	13660,10
29/12/2019	25,24	1319,64	31671,46	18/01/2020	24,10	899,96	21598,98
30/12/2019	26,10	1087,12	26090,79	19/01/2020	25,18	1269,30	30463,16
31/12/2019	25,88	1106,12	26546,89	20/12/2019	24,57	1141,40	27393,59
01/01/2020	25,33	1105,71	26537,15	21/01/2020	24,73	1204,08	28897,97
02/01/2020	23,74	524,47	12587,21	22/01/2020	24,09	1305,86	31340,67
03/01/2020	22,78	579,01	13896,18	23/01/2020	22,76	486,73	11681,63
04/01/2020	22,58	1157,28	27774,78	24/01/2020	22,27	356,17	9548,11
05/01/2020	23,17	1151,40	27663,60	25/01/2020	23,66	1281,46	30775,12
06/01/2020	23,53	966,57	23197,76	26/01/2020	23,03	1112,25	26694,11
07/01/2020	24,14	833,69	20008,59	27/01/2020	23,83	1134,20	27220,73
08/01/2020	23,37	1073,73	25769,51	28/01/2020	25,41	976,86	23444,52

Continuação Tabela 7 - Temperatura e incidência uv nas amostras de sulfentrazone e metribuzin. Fonte: INMET

Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação Total (kJ/m²)	Data	Temperatura média (°C)	Radiação média (kJ/m²)	Radiação total (kJ/m²)
29/01/2020	23,90	745,94	17902,61	09/02/2020	23,21	597,40	14337,54
30/01/2020	23,80	926,77	22242,51	10/02/2020	22,76	478,31	11479,50
31/01/2020	24,80	969,61	23279,53	11/02/2020	23,20	501,68	12040,42
01/02/2020	25,79	840,16	20163,94	12/02/2020	23,73	684,23	16421,51
02/02/2020	25,30	1031,48	24775,49	13/02/2020	23,92	717,31	17215,39
03/02/2020	24,12	1312,51	31524,16	14/02/2020	24,38	1060,51	25452,29
04/02/2020	23,67	941,49	225595,7	15/02/2020	25,93	1106,11	26546,53
05/02/2020	23,21	746,82	17923,79	16/02/2020	25,81	1016,61	24398,65
06/02/2020	23,92	811,51	19476,12	17/02/2020	24,23	593,17	14236,08
07/02/2020	22,27	395,45	9490,76	18/02/2020	24,67	912,94	21910,56
08/02/2020	23,36	637,46	15298,97	-	-	-	-

4.6 Métodos analíticos para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin

Os métodos analíticos desenvolvidos no presente trabalho foram validados tomando-se como referência a norma ABNT NBR 14029 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016), a qual é amplamente utilizada na indústria de agroquímicos.

4.6.1 Validação do método analítico para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin

Para a determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin foi utilizado uma coluna cromatográfica de fase reversa da marca Phenomenex modelo Luna Omega C18 (dimensões 2,1 x 50 mm, 1,6 µm), sob temperatura de 45°C, com vazão da fase móvel de 0,6 mL min⁻¹, composta por 60% de solução aquosa de ácido 0,1% e 40 % de metanol. O comprimento de onda selecionado para o monitoramento dos ingredientes ativos foi de 222 nm, o volume de injeção foi de 2 µL e o tempo de corrida cromatográfica total de 2,5 minutos, conforme dados da Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros utilizados para quantificação dos herbicidas no HPLC

Parâmetros	Condições
Coluna	Phenomenex C18 – 2,1 x 50 mm – 1,6 µm
Fase móvel	0,1% ácido fórmico em água: Metanol (60:40 v/v)
Fluxo	0,6 mL/min
Comprimento de onda	222 nm
Volume de injeção	2 µL

Continuação Tabela 8: Parâmetros utilizados para quantificação dos herbicidas no HPLC

Parâmetros	Condições
Temperatura na coluna	45°C
Tempo de retenção metribuzin	1,39 min
Tempo de retenção amicarbazone	1,49 min
Tempo de retenção sulfentrazone	2,02 min
Tempo de corrida	2,5 min

A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas obtidos a partir da injeção no sistema CLUE-DAD do diluente (água) das amostras estudadas (produto com e sem adjuvante) e do branco preparado com os adjuvantes, isentos da adição de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin. O branco dos adjuvantes foi preparado pipetando 8,33 µL de cada um dos adjuvantes (EC e SC) em balão de 250 mL e foi completado com água purificada. Todas os preparos foram injetados em unicata.

Para preparar a curva de calibração, foi preparado uma solução mãe, pesando 10 mg do padrão de cada um dos ingredientes ativos em um balão de 10 mL, o volume foi completado com acetonitrila e extraído em banho ultrassônico por 10 minutos resultando em uma solução com a concentração de 1000 µg mL⁻¹. A partir dessa solução mãe, foram retiradas alíquotas de 125, 200, 250 300 e 375 µL em balão de 5 mL e completou-se com água ultra purificada para chegar a concentração da curva analítica, conforme Tabela 9. As soluções foram injetadas no CLUE-DAD, sendo que cada solução padrão foi injetada 2 vezes.

Tabela 9: Preparo da curva analítica do amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin

Nível	Concentração (µg mL ⁻¹)	Alíquota (µL)
50%	25	125
80%	40	200
100%	50	250
120%	60	300
150%	75	375

A precisão do método foi avaliada a partir de testes de repetibilidade e da precisão intermediária. A repetibilidade foi determinada pelo preparo de cinco soluções independentes na concentração de 50 µg mL⁻¹ de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin. O tratamento estatístico, foi feito pelos dos cálculos de média, estimativa do

desvio-padrão, teste de Grubbs para verificação de valores dispersos e o desvio-padrão relativo, o qual deve estar em conformidade com o valor determinado pela equação estendida de Horwitz ($DPR_{calculado} \leq DPR_{Horwitz}$) (Equação 1).

$$\%DPR_{Horwitz} = 2^{(1-0,5\log C)} * 0,67 \quad (1)$$

Onde: C: Concentração do analito em % dividido por 100

Para a determinação da precisão intermediária, soluções independentes na concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin foram preparadas por 2 analistas diferentes. O tratamento estatístico, foi feito pelos cálculos de média, estimativa do desvio-padrão, teste de Grubbs para verificação de valores dispersos e o desvio-padrão relativo, o qual deve estar em conformidade com o valor determinado pela equação estendida de Horwitz ($DPR_{calculado} \leq DPR_{Horwitz}$) (Equação 2):

$$\%DPR_{Horwitz} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (2)$$

Onde: C: Concentração do analito em % dividido por 100

A exatidão foi estimada a partir de ensaios de recuperação utilizando os níveis de concentrações de 40, 50 e $60 \mu\text{g mL}^{-1}$ de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin, foi utilizado o extrato do branco de cada adjuvante para completar os balões. Foi preparada uma solução para cada concentração, sendo cada uma analisada uma vez no sistema cromatográfico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Desenvolvimento e validação de métodos

Foi utilizado como base um método já desenvolvido na UPL para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin em formulações, o qual se mostrou adequado através de testes de linearidade, repetibilidade, precisão intermediária, exatidão e seletividade para a determinação do analito nas amostras de calda.

5.1.1 Validação de método analítico para determinação de amicarbazone

A linearidade pode ser observada na curva de calibração da Figura 12, sendo apresentada a equação da reta e o coeficiente de correlação. Por estes resultados pode-se observar que na faixa de concentração estudada (25 a 75 $\mu\text{L mL}^{-1}$), a resposta do detector manteve-se linear à concentração de amicarbazone, com alta correlação ($r = 0,99$).

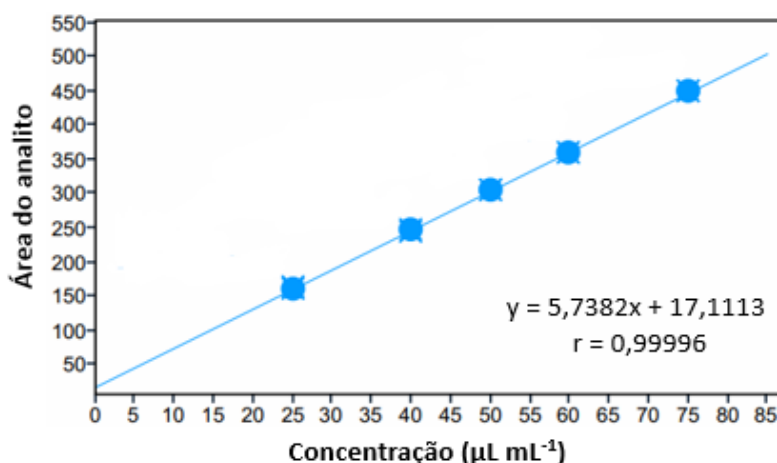


Figura 12 - Curva analítica do amicarbazone em solução (Autor, 2020)

Os resultados da repetibilidade, conforme Figura 13, apontam que não houve valor disperso no conjunto de $N = 5$ ($I = 5$ e $J = 1$) resultados, segundo o teste de Grubbs $G_n = 0,70$ e $G_1 = 0,70$, pois os valores obtidos foram menores que o valor crítico de 1,715 ($n = 5$). O Desvio padrão relativo à média (DPR) foi de 0,63%, menor que o valor do DPR de Horwitz (1,49%), portanto o método pode ser considerado repetitivo.

Em que:

N = Número de amostras

I = Número de soluções preparadas

J = Número de repetições

G_n = Teste de Grubbs menor valor

G_1 = Teste de Grubbs maior valor

Esses resultados comprovam o grau de concordância entre os resultados das cinco (5) medições sucessivas de amicarbazone, efetuadas sob as mesmas condições de tempo.

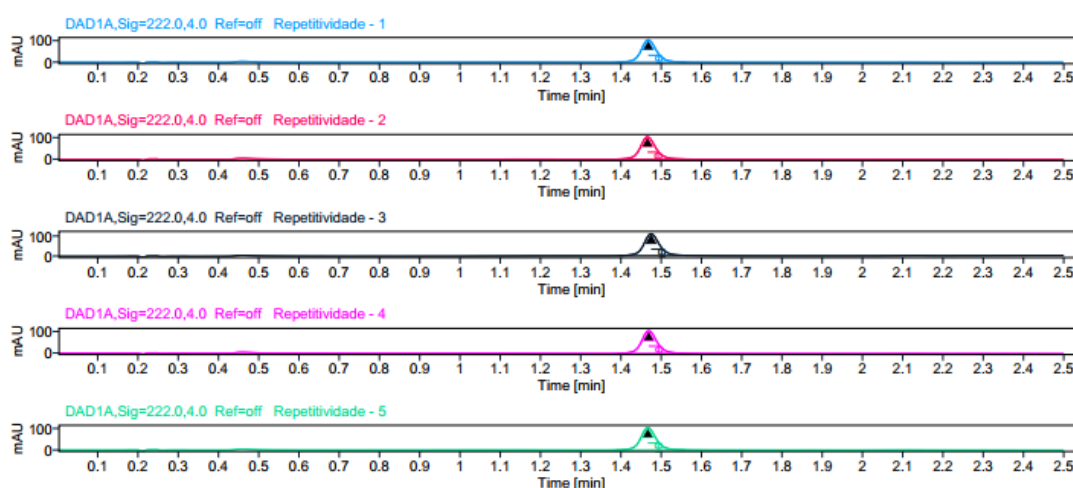


Figura 13 - Teste de repetitividade do amicarbazone (Autor, 2020)

Os resultados do parâmetro de precisão intermediária do método, de acordo com o teste de Grubbs, demonstram que o conjunto de 10 ($I = 5$ e $J = 2$) resultados, das análises conduzidas por 2 analistas diferentes não contém valores dispersos ($G_n = 0,38$ e $G_1 = 1,35$), pois foram inferiores ao valor crítico de 2,290. O valor de DPR entre os grupos foi de 1,26%, menor que o DPR de Horwitz 2,22 %.

A exatidão (recuperação) obtida na avaliação do método do adjuvante EC e do adjuvante SC foi respectivamente de 98,30% e 98,18% para o nível inferior ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$), 98,18% e 98,26% para o nível nominal ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 98,05% e 98,23% para o nível superior ($60 \mu\text{g mL}^{-1}$). Para as concentrações investigadas a norma ABNT 14029 estipula que a variação permitida é de 75% a 125%, portanto todos os resultados estão dentro da faixa de aceitação, demonstrando a exatidão do método.

No teste de seletividade, as amostras analisadas não apresentaram interferência significativa no tempo de retenção de amicarbazone (1,4 a 1,6 min). Na Figura 14 estão apresentados os cromatogramas obtidos comparando o padrão de amicarbazone, a injeção do diluente e a injeção dos adjuvantes EC e SC, onde é possível notar que não existe

nenhum pico de interferência eluindo com padrão de amicarbazone. Foi identificado apenas a presença de ruídos que são variações do sinal do detector na ausência da amostra.

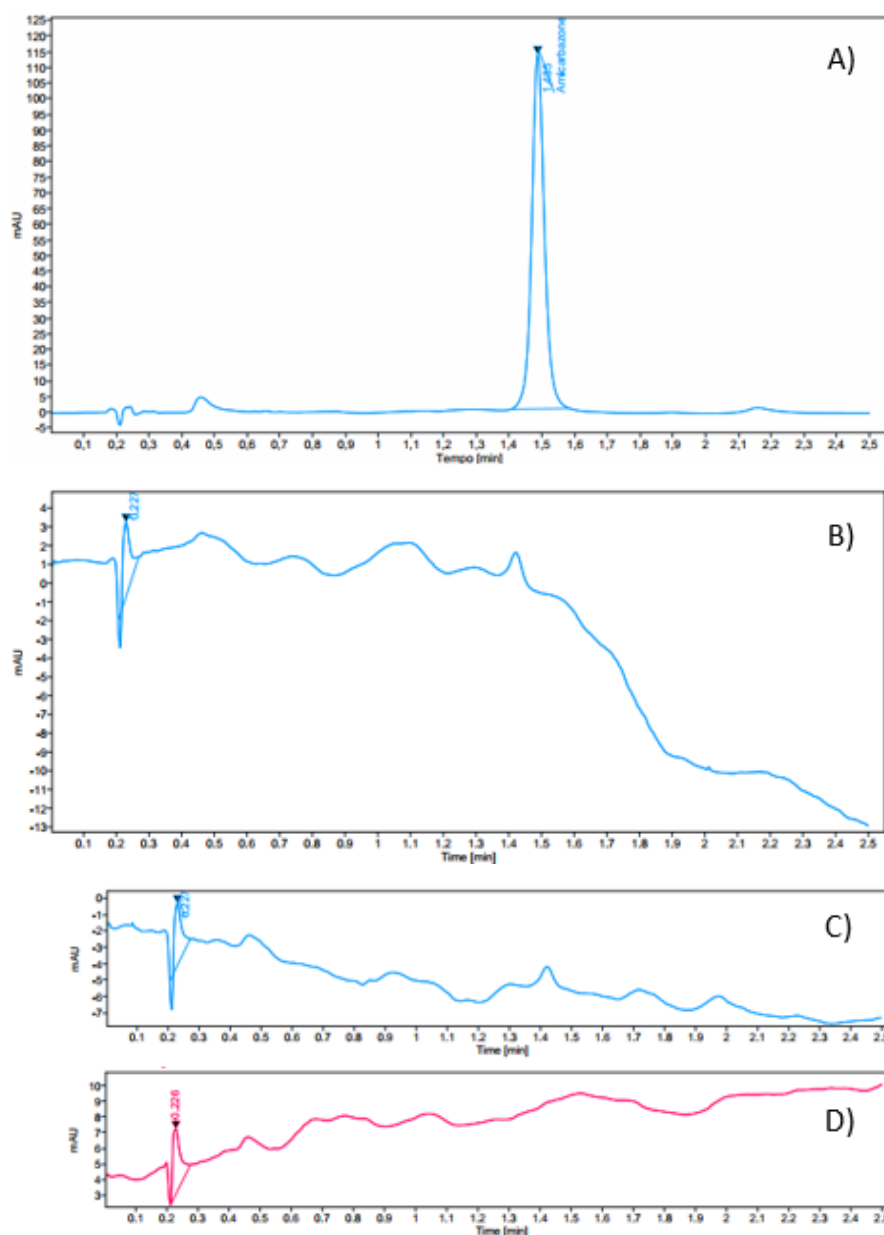


Figura 14 - Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de amicarbazone 50 µg mL⁻¹ B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC (Autor, 2020)

5.1.2 Validação de método analítico para determinação de sulfentrazone

A linearidade pode ser observada na curva de calibração da Figura 15, a equação da reta e o coeficiente de correlação. Por estes resultados, pode-se observar que na faixa

de concentração estudada (25 a 75 $\mu\text{L mL}^{-1}$), a resposta do detector manteve-se linear à concentração de sulfentrazone, com alta correlação ($r = 0,99$).

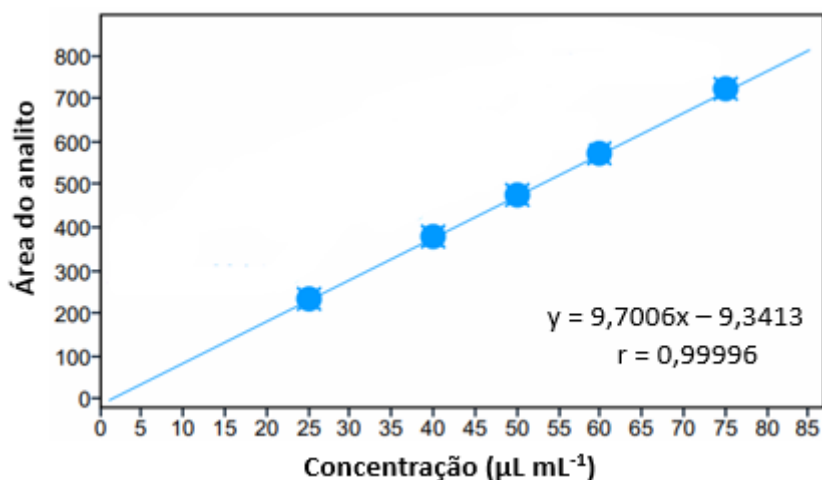


Figura 15 - Curva analítica do sulfentrazone em solução (Autor, 2020)

Os resultados da repetibilidade, conforme Figura 16, apontam que não houve valores dispersos no conjunto de $N = 5$ ($I = 5$ e $J = 1$) resultados, segundo o teste de Grubbs $G_n = 0,66$ e $G_1 = 0,54$, pois os valores obtidos foram menores que o valor crítico de 1,715 ($n = 5$). O Desvio padrão relativo à média (DPR) foi de 0,50%, menor que o valor do DPR de Horwitz (1,49%), portanto o método pode ser considerado repetitivo. Esses resultados comprovam o grau de concordância entre os resultados das cinco (5) medições sucessivas de sulfentrazone, efetuadas sob as mesmas condições de tempo.

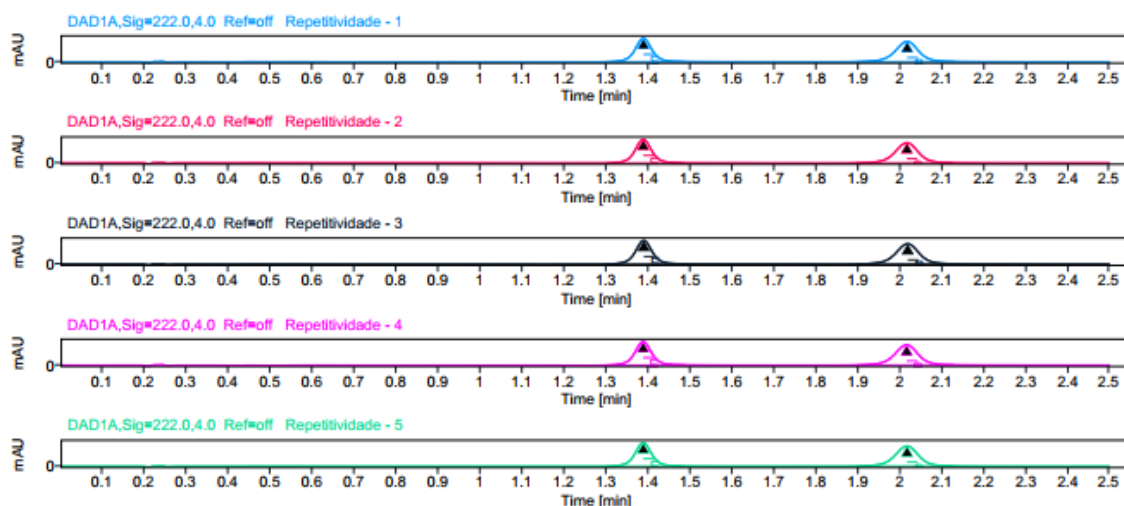


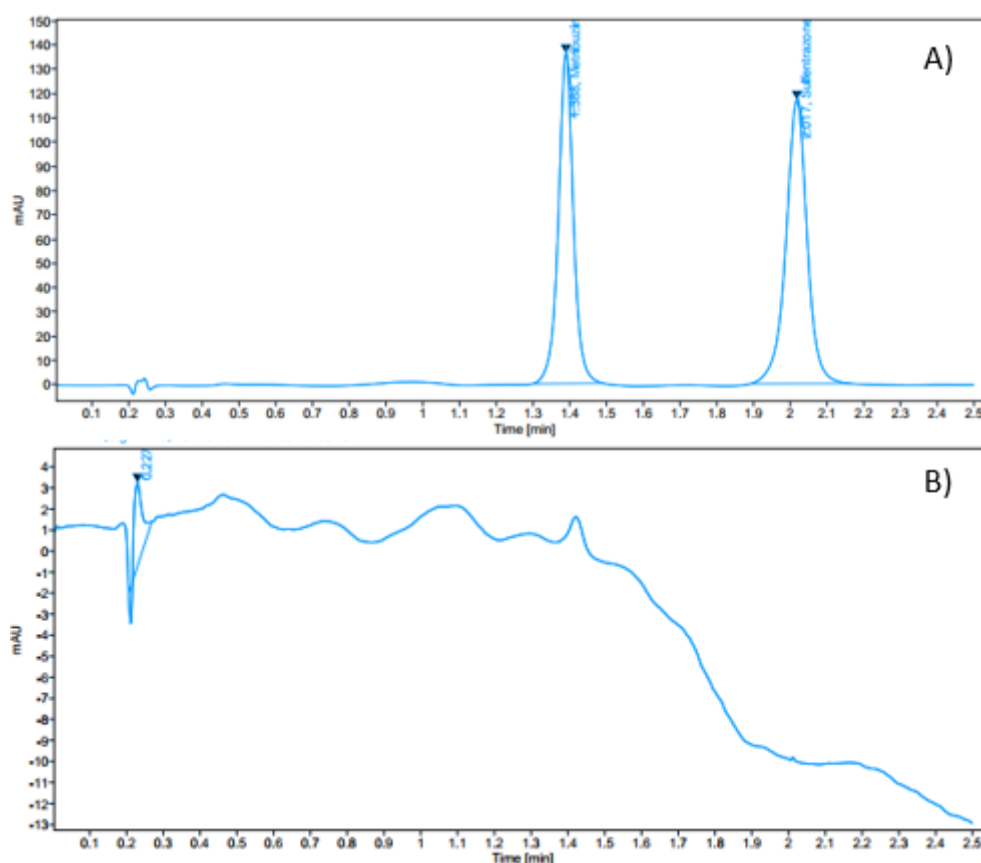
Figura 16 - Teste de repetibilidade do sulfentrazone (Autor, 2020)

Os resultados do parâmetro de precisão intermediária do método, de acordo com o teste de Grubbs, demonstram que o conjunto de 10 ($I = 5$ e $J = 2$) resultados das análises conduzidas por 2 analistas diferentes, não contém valores dispersos ($G_n = 0,51$ e

G1 = 0,70), pois foram inferiores ao valor crítico de 2,290. O valor de DPR entre os grupos foi de 0,70%, menor que o DPR de Horwitz 2,22%.

A exatidão (recuperação) obtida na avaliação do método do adjuvante EC e do adjuvante SC foi respectivamente de 98,40% e 98,05% para o nível inferior ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$), 98,26% e 99,02% para o nível nominal ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 98,22% e 98,35% para o nível superior ($60 \mu\text{g mL}^{-1}$). Para as concentrações investigadas a norma ABNT 14029 estipula que a variação permitida é de 75% a 125%, portanto todos os resultados estão dentro da faixa de aceitação, demonstrando a exatidão do método.

No teste de seletividade, as amostras analisadas não apresentaram interferência significativa no tempo de retenção de sulfentrazone (1,9 a 2,1 min). Na Figura 17, estão apresentados os cromatogramas obtidos comparando o padrão de sulfentrazone, a injeção do diluente e a injeção dos adjuvantes EC e SC, onde é possível notar que não existe nenhum pico de interferência eluindo com padrão de sulfentrazone. Foi identificado apenas a presença de ruídos que são variações do sinal do detector na ausência da amostra.



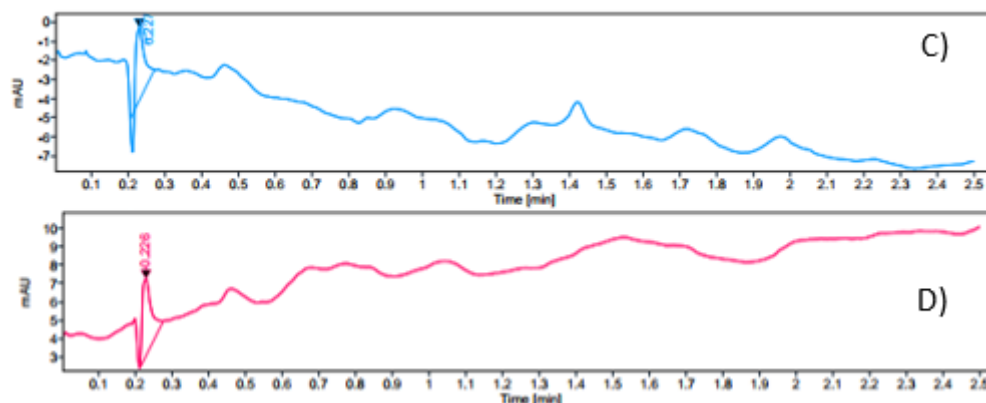


Figura 17 - Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de sulfentrazone $50 \mu\text{g mL}^{-1}$; B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC (Autor, 2020)

5.1.3 Validação de método analítico para determinação de metribuzin

A linearidade pode ser observada na curva de calibração da Figura 18, a equação da reta e o coeficiente de correlação. Por estes resultados pode-se observar que na faixa de concentração estudada (25 a $75 \mu\text{L mL}^{-1}$), a resposta do detector manteve-se linear à concentração de metribuzin, com alta correlação ($r = 0,99$).

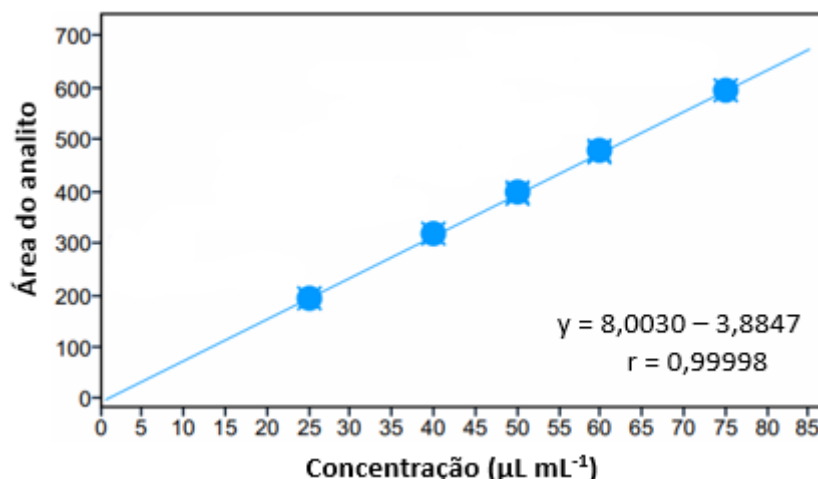


Figura 18 - Curva analítica do metribuzin em solução (Autor, 2020)

Os resultados da repetibilidade, conforme Figura 19, apontam que não houve valores dispersos no conjunto de $N = 5$ ($I = 5$ e $J = 1$) resultados, segundo o teste de Grubbs $G_n = 0,84$ e $G_1 = 0,43$, pois os valores obtidos foram menores que o valor crítico de $1,715$ ($n = 5$). O Desvio padrão relativo à média (DPR) foi de $0,79\%$, menor que o

valor do DPR de Horwitz (1,49%), portanto o método pode ser considerado repetitivo. Esses resultados comprovam o grau de concordância entre os resultados das cinco (5) medições sucessivas de metribuzin, efetuadas sob as mesmas condições de tempo.

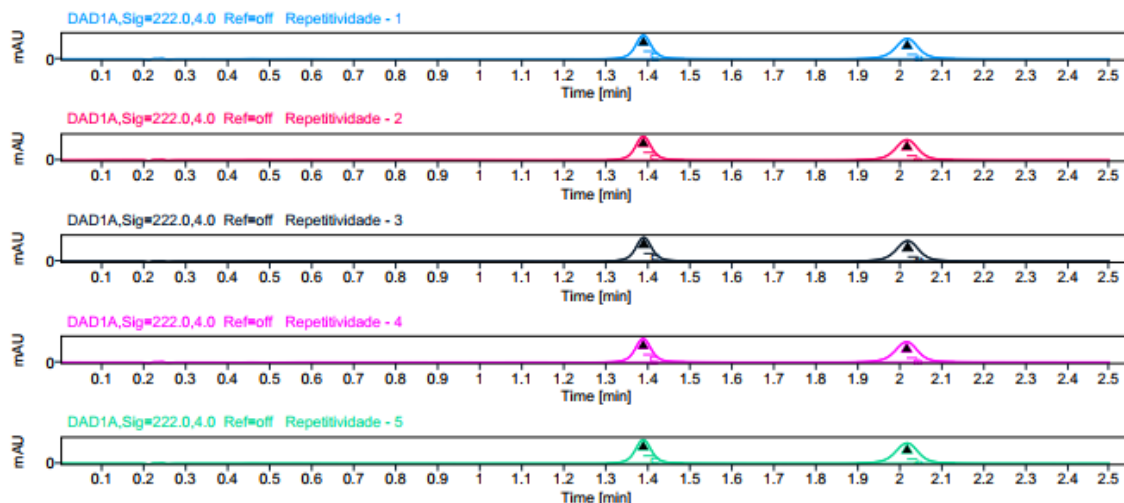


Figura 19 - Teste de repetibilidade do metribuzin (Autor, 2020)

Os resultados do parâmetro de precisão intermediária do método, de acordo com o teste de Grubbs, demonstram que o conjunto de 10 ($I = 5$ e $J = 2$) resultados das análises conduzidas por 2 analistas diferentes, não contém valores dispersos ($G_n = 0,86$ e $G_1 = 0,43$), pois foram inferiores ao valor crítico de 2,290. O valor de DPR entre os grupos foi de 0,21%, menor que o DPR de Horwitz 2,22%.

A exatidão (recuperação) obtida na avaliação do método do adjuvante EC e do adjuvante SC foi respectivamente de 99,30% e 98,87% para o nível inferior ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$), 98,90% e 98,12% para o nível nominal ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 98,87% e 99,37% para o nível superior ($60 \mu\text{g mL}^{-1}$). Para as concentrações investigadas a norma ABNT 14029 estipula que a variação permitida é de 75% a 125%, portanto todos os resultados estão dentro da faixa de aceitação, demonstrando a exatidão do método.

No teste de seletividade, as amostras analisadas não apresentaram interferência significativa no tempo de retenção de metribuzin (1,3 a 1,5 min). Na Figura 20, estão apresentados os cromatogramas obtidos comparando o padrão de metribuzin, a injeção do diluente e a injeção dos adjuvantes EC e SC, onde é possível notar que não existe nenhum pico de interferência eluindo com padrão de metribuzin. Foi identificado apenas a presença de ruídos que são variações do sinal do detector na ausência da amostra.

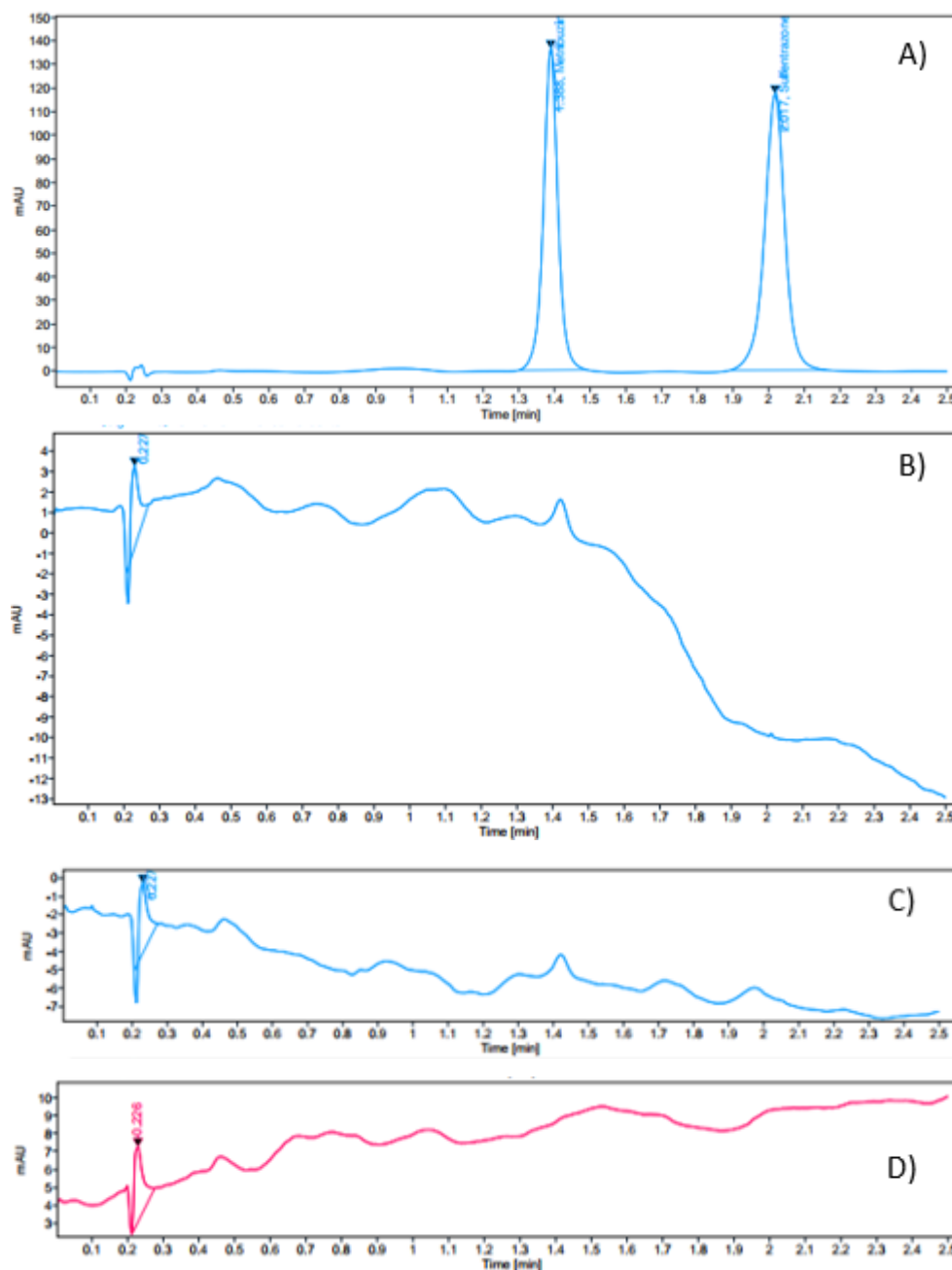


Figura 20 - Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de metribuzin 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; B) Cromatograma de injeção do diluente; C) Cromatograma de Injeção do adjuvante EC; D) Cromatograma de injeção do adjuvante SC (Autor, 2020)

5.2 Estudo de fotodegradação dos herbicidas amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin

Alguns herbicidas podem apresentar efeito de fotodecomposição de suas moléculas quando expostos a radiação solar. A seguir, serão discutidos a fotodegradação dos herbicidas amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin expostos as radiações: visível,

ultravioleta e solar, e a ação dos adjuvantes fotoprotetores em calda. As análises foram tratadas com a ferramenta Anova: fator duplo sem repetição, onde o nível de significância (alfa) utilizado foi de 5%.

5.2.1 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de radiação visível e radiação UV

Após atingirem as intensidades desejadas de radiação visível e UV, avaliou-se a degradação do amicarbazone às exposições das radiações e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando os dados da Tabela 10, observa-se que o amicarbazone não apresentou degradação quando exposto à radiação visível para nenhum dos tratamentos.

Tabela 10: Análise de degradação amicarbazone exposto a radiação visível

Tratamentos	Degradação amicarbazone de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 k luz	300 k luz	600 k luz	1200 k luz	2400 k luz
Amicarbazone	0,00	0,90	0,70	0,50	1,00
Amicarbazone + Adjuvante SC	0,00	0,00	0,10	0,60	1,40
Amicarbazone + Adjuvante EC	0,00	0,80	0,60	0,40	0,60

Para a exposição à radiação UV, nota-se uma diferença significativa ao nível de 5% para as diferentes intensidades, conforme Tabela 26 no apêndice. Durante a análise cromatográfica do amicarbazone exposto a radiação UV, foi observado um aumento na concentração de amicarbazone nas diferentes intensidades. Esse aumento é explicado pela variação aceitável que o equipamento pode ter entre as análises. Portanto, conforme os dados da Tabela 11, o amicarbazone também não sofreu degradação quando exposto a radiação UV para nenhum dos tratamentos, ou seja, para essas condições a intensidade de luz não influenciou na degradação da molécula.

Tabela 11: Análise de degradação amicarbazone exposto a radiação uv

Tratamentos	Degradação amicarbazone de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 KJ/m ²	180 KJ/m ²	360 KJ/m ²	720 KJ/m ²	1440 KJ/m ²
Amicarbazone	0,00	1,30	3,60	3,40	3,70
Amicarbazone + Adjuvante SC	0,00	2,40	2,90	3,60	3,10
Amicarbazone + Adjuvante EC	0,00	2,80	2,90	4,10	3,70

Apesar do amicarbazone ser uma molécula fotossensível, isso pode ter ocorrido pelo baixo tempo de exposição das amostras a cada intensidade de radiação. Quando as amostras atingiam as intensidades desejadas, as mesmas já eram retiradas da câmara, não ficando expostas por um determinado tempo à radiação atingida. Sendo assim, as mesmas podem não ter absorvido a quantidade de radiação suficiente para sua degradação.

5.2.2 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de fotodegradação radiação visível e UV desenvolvida pela UPL

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na câmara de fotodegradação nas radiações visível e UV, avaliou-se a degradação do amicarbazone às exposições das radiações luminosas e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analizando os dados da Tabela 12 e Figura 21, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação visível, o amicarbazone sem uso de adjuvante apresentou 42,60% de degradação, com o uso de adjuvante SC uma degradação de 40,90% e com o uso do adjuvante EC uma degradação de 25,00%. Ou seja, de acordo com os dados obtidos, o adjuvante SC não melhorou a fotoestabilidade do amicarbazone. Já o adjuvante EC, apresentou 58,69% uma maior fotoestabilidade do herbicida comparado com o mesmo sem o uso de adjuvante.

Tabela 12: Análise de degradação amicarbazone exposto a radiação visível na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação amicarbazone de acordo com o tempo de exposição à radiação visível (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Amicarbazone	0,00	4,60	8,90	20,20	42,60
Amicarbazone + Adjuvante SC	0,00	10,20	9,70	21,40	40,90
Amicarbazone + Adjuvante EC	0,00	3,20	5,40	17,10	25,00

Na Figura 21, consta a curva de degradação do amicarbazone, no qual o coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,8768 (Equação 3), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,8848 (Equação 4) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,9223 (Equação 5).

$$y = 0,0067x - 0,049 \quad (3)$$

$$y = 0,0062x - 0,0216 \quad (4)$$

$$y = 0,0043x - 0,0264 \quad (5)$$

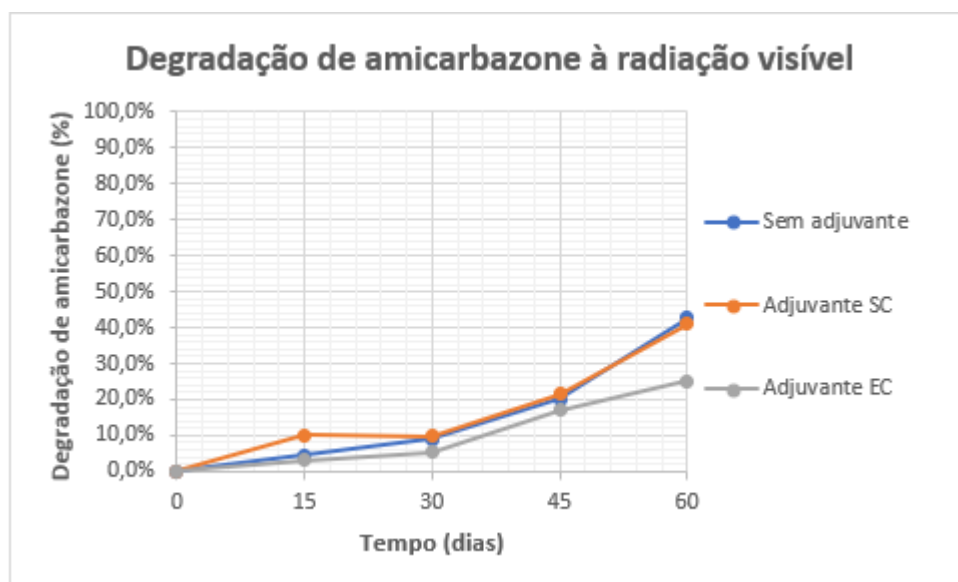


Figura 21 - Gráfico da curva de degradação de amicarbazone à radiação visível na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Analisando-se os dados da Tabela 13 e Figura 22, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação UV, o amicarbazone sem uso de adjuvante apresentou 50,20% de degradação, com o uso de adjuvante SC uma degradação de 46,00% e com o uso do adjuvante EC uma degradação de 22,40%. Ou seja, de acordo com os dados obtidos, o adjuvante SC apresentou 8,37% maior fotoproteção do herbicida e o adjuvante EC, apresentou 55,38% maior fotoproteção do herbicida comparado com o mesmo sem o uso de adjuvante.

Tabela 13: Análise de degradação amicarbazone exposto a radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação amicarbazone de acordo com o tempo de exposição à radiação UV (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Amicarbazone	0,00	12,00	23,70	49,00	50,20
Amicarbazone + Adjuvante SC	0,00	7,10	13,70	30,00	46,00
Amicarbazone + Adjuvante EC	0,00	11,50	10,70	15,70	22,40

Na Figura 22 consta a curva de degradação do amicarbazone, no qual o coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,9501 (Equação 6), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,9566 (Equação 7) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,8967 (Equação 8).

$$y = 0,0092x - 0,005 \quad (6)$$

$$y = 0,0077x - 0,0362 \quad (7)$$

$$y = 0,0033x - 0,0226 \quad (8)$$

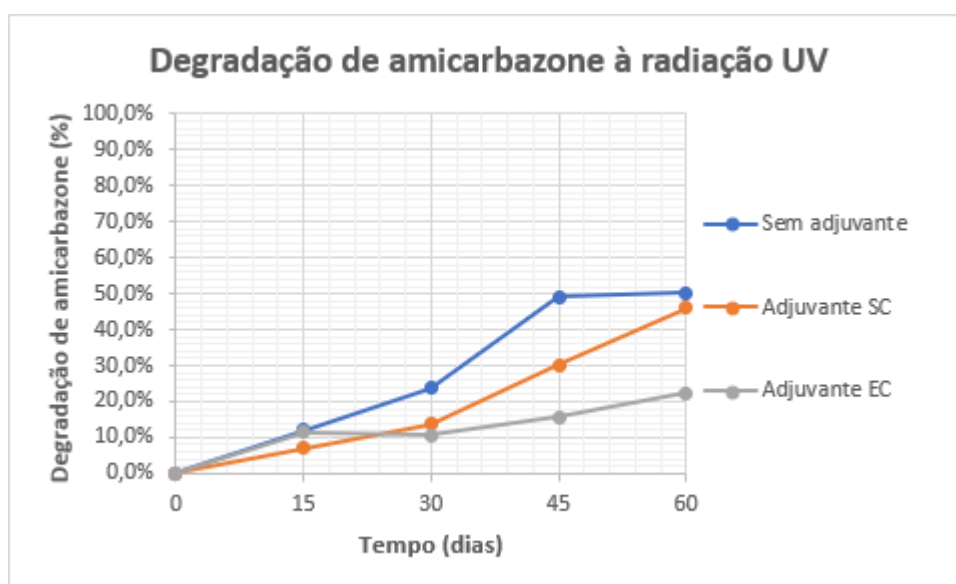


Figura 22 - Gráfico da curva de degradação de amicarbazone à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Neste caso, pode-se dizer que a melhoria que o uso do adjuvante SC apresentou na calda, é quase insignificante quando comparada com o uso do adjuvante EC.

5.2.3 Estudo de fotodegradação do herbicida amicarbazone na câmara de fotodegradação radiação solar

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na radiação solar, avaliou-se a degradação do amicarbazone à exposição e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando os dados da Tabela 14 e Figura 23, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação solar, o amicarbazone sem uso de adjuvante apresentou 95,10% de

degradação, com o uso de adjuvante SC uma degradação de 74,90% e com o uso do adjuvante EC uma degradação de 64,90%. Ou seja, de acordo com os dados obtidos, o adjuvante SC apresentou 21,24% maior fotoproteção do herbicida e o adjuvante EC, apresentou 31,76% maior fotoproteção do herbicida comparado com o mesmo sem o uso de adjuvante.

Tabela 14: Análise de degradação amicarbazone exposto a radiação solar

Tratamentos	Degradação amicarbazone de acordo com o tempo de exposição à radiação solar (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Amicarbazone	0,00	50,53	66,80	84,10	95,07
Amicarbazone + Adjuvante SC	0,00	34,93	39,60	58,83	74,87
Amicarbazone + Adjuvante EC	0,00	7,60	35,47	53,97	64,87

Na Figura 23 consta a curva de degradação do amicarbazone, no qual o coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,9027 (Equação 9), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,9473 (Equação 10) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,9711 (Equação 11).

$$y = 0,0149x - 0,1456 \quad (9)$$

$$y = 0,0116x - 0,0692 \quad (10)$$

$$y = 0,0117x - 0,0284 \quad (11)$$

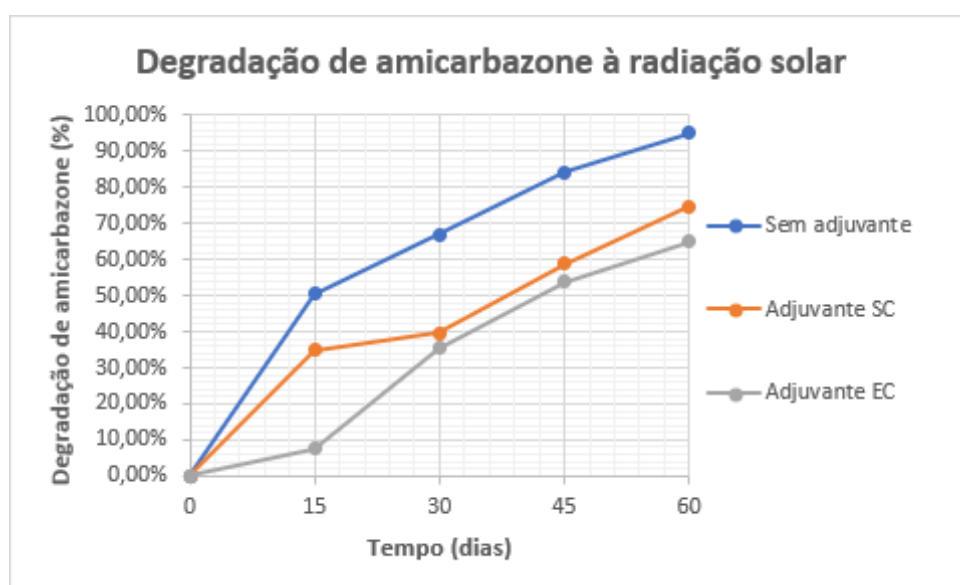


Figura 23 - Gráfico da curva de degradação de amicarbazone à radiação solar

Estudos realizados por Negrisoli et al. (2007) mostraram que, para aplicações do amicarbazone sobre a palha, onde o tratamento recebe após a aplicação uma precipitação de 30 mm, o herbicida apresentou excelente nível de controle desde 14 dias após a aplicação (DAA), permanecendo assim até 56 DAA. Para tratamentos onde não ocorre a precipitação, os índices de controle foram menores, sendo o controle máximo de 65% aos 28 DAA. Esse resultado mostra a necessidade de que o herbicida chegue até o solo, por exemplo pela ocorrência de chuva após a aplicação. Esses resultados corroboram com os obtidos nesta pesquisa, o qual foi observado que o herbicida após 15 dias exposto à radiação solar apresenta uma degradação de 50,53%.

Ao final de 30 dias, o amicarbazone exposto à radiação solar sem o uso de adjuvante apresentou uma degradação de 66,80%. Cavenaghi et al. (2007), também observaram que quanto maior os períodos de estiagem, menor a quantidade de amicarbazone lixiviada da palha para o solo. Para intervalos sem chuva de 1 e 30 dias após a aplicação, observou-se respectivamente a lixiviação de 81,00% e 51,00%, para uma precipitação de 20 mm de chuva. Em comparação com os tratamentos realizados com o uso de adjuvante fotoprotetor, o adjuvante SC e EC apresentaram respectivamente 40,72% e 46,86% maior fotoproteção do herbicida quando comparado com o herbicida sem o uso de adjuvante.

Segundo Dadazio (2018), a fotólise do amicarbazone pode acontecer em radiação visível e UV, sendo as radiações UVC, UVB e UVA, as principais responsáveis. De acordo com a curva de degradação do amicarbazone exposto na radiação visível, Figura 21, observou-se que aos 60 dias o herbicida havia degradado 42,60%. Quando exposto à radiação UV, Figura 22, observou-se que aos 60 dias o herbicida havia degradado 50,20%. Esses resultados corroboram com os resultados encontrados por Dadazio (2018), onde o índice de fotodegradação para radiação visível foi de 0,000178 e para as radiações UVC, UVB e UVA foram respectivamente de 0,033811, 0,003768 e 0,000201. O que confirma e explica os resultados encontrados por Negrisoli et al. (2007) e Cavenaghi et al. (2007), após esse tempo ocorre somente a lixiviação da porcentagem de ativo não degradado sobre a palha e essa quantidade lixiviada não é suficiente para manter um controle eficaz, o que explica o controle de apenas 65% aos 28 DAA.

Devido à fotodegradação de herbicidas sensíveis a radiação, Fornarolli et al. (1998), afirmam a necessidade de aumentar as dosagens dos herbicidas para compensar as perdas, evitando-se com isso a redução da eficiência de controle. Isso implicaria um

maior custo para o produtor, sendo que os defensivos agrícolas já tem um alto valor agregado. O estudo das amostras submetidas a radiação solar, reproduz a realidade de aplicação realizada em campo, onde nessas condições o adjuvante EC desenvolvido permitiu uma maior fotoproteção do herbicida.

Portanto, para aplicações de amicarbazone sobre a palha, o ideal é a utilização conjunta do herbicida + o adjuvante EC na calda, assim o herbicida poderá passar longos períodos sobre a palhada e no momento que ocorrer a primeira chuva este levará o produto em quantidade suficiente para controlar as plantas daninhas, sem a necessidade de aumento de dose.

5.2.4 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de radiação visível e radiação UV

Após atingirem as intensidades desejadas de radiação visível e UV, avaliou-se a degradação do sulfentrazone às exposições das radiações e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando os dados da Tabela 15, observa-se que o sulfentrazone não apresentou degradação quando exposto à radiação visível para nenhum dos tratamentos.

Tabela 15: Análise de degradação sulfentrazone exposto a radiação visível

Tratamentos	Degradação sulfentrazone de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 k luz	300 k luz	600 k luz	1200 k luz	2400 k luz
Sulfentrazone	0,00	1,70	2,30	1,80	2,20
Sulfentrazone + Adjuvante SC	0,00	1,70	4,10	5,20	1,40
Sulfentrazone + Adjuvante EC	0,00	1,30	2,20	5,40	5,10

Para a exposição à radiação UV, nota-se que os adjuvantes são estatisticamente diferentes, conforme Tabela 30 no apêndice. Através da análise dos dados da Tabela 16, observou-se uma variação menor que 2% na degradação de sulfentrazone nas diferentes intensidades. Essa variação é explicada pela variação aceitável que o equipamento (HPLC) pode ter entre as análises. Portanto, o sulfentrazone também não sofreu degradação quando exposto a radiação UV para nenhum dos tratamentos. Isso pode ter ocorrido pelo fato de as amostras terem ficado por pouco tempo expostas a cada intensidade e as mesmas não terem absorvido a quantidade de radiação suficiente para sua degradação.

Tabela 16: Análise de degradação sulfentrazone exposto a radiação UV

Tratamentos	Degradação sulfentrazone de acordo com a intensidade de radiação UV (%)				
	0 KJ/m ²	180 KJ/m ²	360 KJ/m ²	720 KJ/m ²	1440 KJ/m ²
Sulfentrazone	0,00	2,40	1,00	1,70	1,30
Sulfentrazone + Adjuvante SC	0,00	0,30	0,40	1,20	0,50
Sulfentrazone + Adjuvante EC	0,00	1,40	0,00	0,10	0,90

5.2.5 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de fotodegradação radiação visível e UV desenvolvida pela UPL

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na câmara de fotodegradação nas radiações visível e UV, avaliou-se a degradação do sulfentrazone às exposições das radiações luminosas e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando os dados da Tabela 17, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação visível, o sulfentrazone não apresentou degradação para a radiação visível. O estudo anterior (câmara de radiação visível) e este estudo (câmara de fotodegradação na radiação visível) foram complementares, onde observou-se que a intensidade e o tempo não degradam o sulfentrazone. Portanto, o sulfentrazone é uma molécula fotoestável para esse tipo de radiação.

Tabela 17: Análise de degradação sulfentrazone exposto a radiação visível na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação sulfentrazone de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Sulfentrazone	0,00	0,40	3,00	2,70	3,40
Sulfentrazone + Adjuvante SC	0,00	0,60	1,10	0,80	3,70
Sulfentrazone + Adjuvante EC	0,00	0,20	1,60	2,00	2,50

Analisando-se os dados da Tabela 18 e Figura 24, observou-se que, ao final de 60 dias exposto na radiação UV, o sulfentrazone apresentou fotodegradação, sem uso de adjuvante 32,60% de degradação, com o uso de adjuvante SC degradação de 29,80% e com o uso do adjuvante EC degradação de 12,90%. Ou seja, de acordo com os dados obtidos, o adjuvante SC apresentou 8,59% maior fotoproteção do herbicida e o adjuvante EC, apresentou 60,28% maior fotoproteção do herbicida comparado com o mesmo sem o uso de adjuvante.

Tabela 18: Análise de degradação sulfentrazone exposto a radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação sulfentrazone de acordo com a intensidade de radiação UV (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Sulfentrazone	0,00	7,50	18,30	24,00	32,60
Sulfentrazone + Adjuvante SC	0,00	6,30	20,90	29,20	29,80
Sulfentrazone + Adjuvante EC	0,00	3,00	10,20	15,50	12,90

Na Figura 24 consta a curva de degradação do sulfentrazone, no qual o coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,993 (Equação 12), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,931 (Equação 13) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,845 (Equação 14).

$$y = 0,0054x - 0,0014 \quad (12)$$

$$y = 0,0055x - 0,0074 \quad (13)$$

$$y = 0,0026x - 0,0066 \quad (14)$$

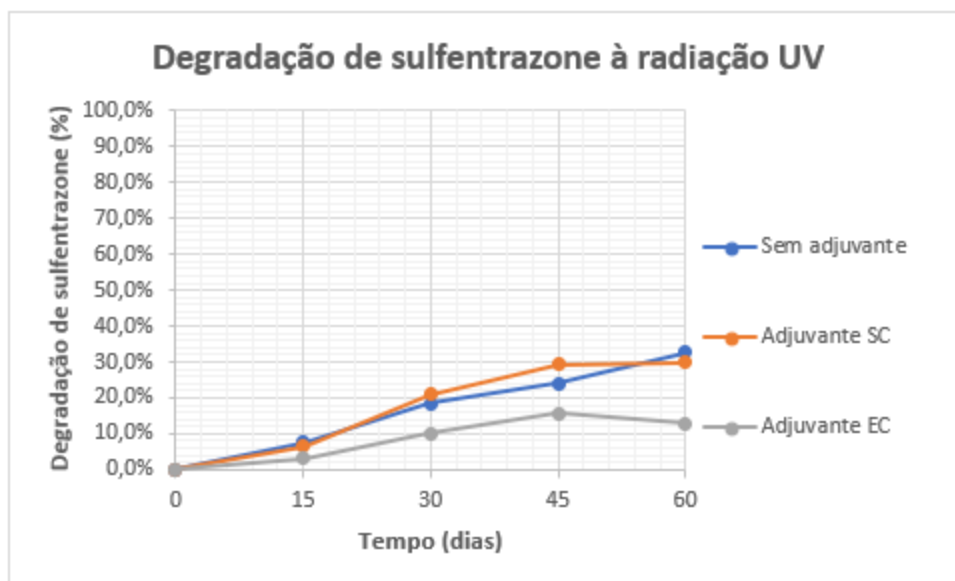


Figura 24 - Gráfico da curva de degradação de sulfentrazone à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Quando comparado com o estudo anterior, pode-se concluir que o sulfentrazone é fotossensível a radiação UV e que o tempo de exposição influencia na degradação do herbicida. Provavelmente na análise anterior, descrita no tópico 5.2.4, o sulfentrazone não apresentou degradação, pelo pouco tempo de exposição em cada intensidade, pois quando

a intensidade era atingida o mesmo já era retirado da câmara. Comparando a eficiência dos adjuvantes, observou-se que a proteção do adjuvante SC não foi significativa, principalmente quando comparada com o uso adjuvante EC na calda.

5.2.6 Estudo de fotodegradação do herbicida sulfentrazone na câmara de fotodegradação radiação solar

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na radiação solar, avaliou-se a degradação do sulfentrazone à exposição e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analizando os dados da Tabela 19 e gráfico da Figura 25, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação solar, o sulfentrazone sem uso de adjuvante apresentou 58,10% de degradação, com o uso de adjuvante SC uma degradação de 62,7% e com o uso do adjuvante EC uma degradação de 49,7%. Ou seja, de acordo com os dados obtidos, o adjuvante SC apresentou 8,04% uma menor fotoproteção do herbicida em relação a calda sem uso de adjuvante, causando efeito contrário a fotoproteção. Já o adjuvante EC, apresentou 14,35% uma maior fotoproteção do herbicida comparado com o mesmo sem o uso de adjuvante.

Tabela 19: Análise de degradação sulfentrazone exposto à radiação solar

Tratamentos	Degradação sulfentrazone de acordo com a intensidade de radiação solar (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Sulfentrazone	0,00	38,90	51,50	51,70	62,00
Sulfentrazone + Adjuvante SC	0,00	35,80	46,00	60,40	62,70
Sulfentrazone + Adjuvante EC	0,00	26,70	28,40	45,10	49,70

Na Figura 25 consta a curva de degradação do sulfentrazone, cujo coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,796 (Equação 15), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,872 (Equação 16) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,9073 (Equação 17).

$$y = 0,0091x - 0,1346 \quad (15)$$

$$y = 0,01x - 0,1098 \quad (16)$$

$$y = 0,0079x - 0,0642 \quad (17)$$

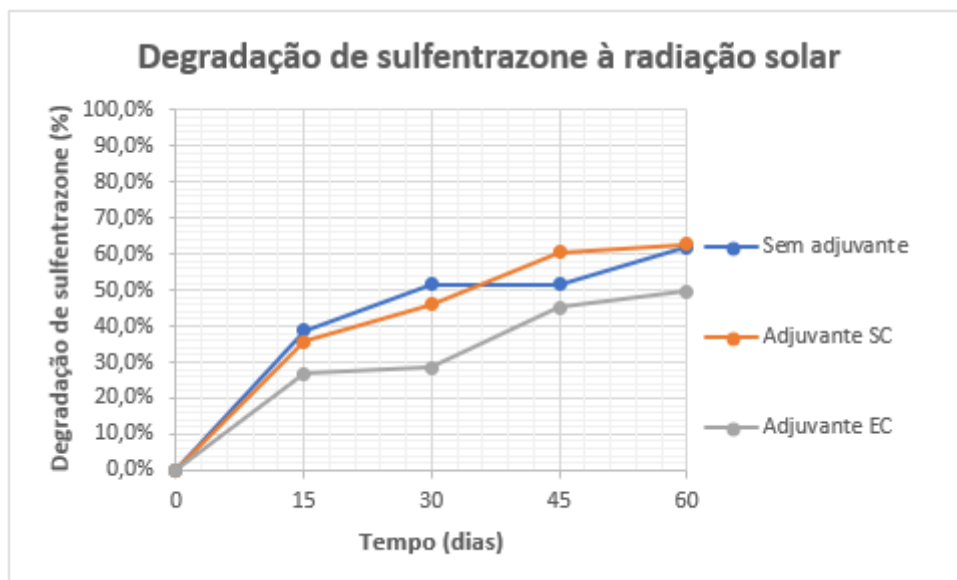


Figura 25 - Gráfico da curva de degradação de sulfentrazone à radiação solar

Ao final de 30 dias, o sulfentrazone exposto à radiação solar sem o uso de adjuvante apresentou uma degradação de 51,50%, ou seja, se após esse período houvesse a ocorrência de chuva o herbicida poderia ser lixiviado em concentrações de até 48,50%. Estudos realizados por Matos (2018) mostraram que a transposição do sulfentrazone sobre a palha de cana-de-açúcar variou em função do intervalo entre a aplicação do herbicida e a simulação de chuva. Após 30 dias de aplicação sem período de chuva, foi recuperado 36,61% do herbicida, ou seja, 63,69% do herbicida foi fotodegradado pela radiação solar. Quando comparado com o uso do herbicida em conjunto com os adjuvantes fotoprotetores SC e EC, os adjuvantes apresentaram uma maior fotoproteção do herbicida respectivamente de 10,68% e 44,85%.

Simoni et al. (2006) avaliaram a interceptação do sulfentrazone (800 g ha^{-1}), aplicado sobre diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar, diferentes intervalos de tempo e intensidades de simulações de chuva após a aplicação do herbicida. Observaram que o sulfentrazone suporta mais a permanência na palha, pois apresentou eficácia mesmo quando a chuva foi simulada 7 dias após sua aplicação. Resultados semelhantes foram observados por Negrisoli et al. (2004) que ao simular chuva aos 55 dias após a aplicação de sulfentrazone obtiveram um excelente controle de *C. Rotundus* demonstrando assim uma possível permanência do produto na palha de cana-de-açúcar. Aos 60 dias exposto à radiação solar o herbicida sem o uso de adjuvante apresentou 62% de degradação, comparando com os resultados encontrados por Simoni et al. (2006) e

Negrisola et al. (2004) observa-se que a dose utilizada do herbicida é suficiente para garantir uma boa eficácia mesmo quando o mesmo é fotodegradado.

Segundo Dadazio (2018), o sulfentrazone é um herbicida pouco fotossensível, sendo as radiações UVB e UVC, as que mais contribuem para sua fotodegradação. Contudo, para aumentar a eficiência do controle em aplicações de sulfentrazone sobre a palha, o ideal é a utilização conjunta do herbicida + o adjuvante EC na calda.

5.2.7 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de radiação visível e radiação UV

Após as amostras submetidas a câmara de radiação visível e UV atingirem as intensidades desejadas, avaliou-se a degradação do metribuzin às exposições das radiações luminosas e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando-se os dados das Tabelas 20 e 21, observa-se que o metribuzin não apresentou degradação a exposição à radiação visível e UV para nenhum dos tratamentos. Isso pode ter ocorrido das amostras terem ficado por pouco tempo expostas a cada intensidade e as mesmas não terem absorvido a quantidade de radiação suficiente para sua degradação.

Tabela 20: Análise de degradação metribuzin exposto à radiação visível

Tratamentos	Degradação metribuzin de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 k luz	300 k luz	600 k luz	1200 k luz	2400 k luz
Metribuzin	0,00	0,60	0,50	0,40	0,50
Metribuzin + Adjuvante SC	0,00	2,10	0,10	0,20	0,00
Metribuzin + Adjuvante EC	0,00	0,20	0,10	0,20	0,50

Tabela 21: Análise de degradação metribuzin exposto à radiação UV

Tratamentos	Degradação metribuzin de acordo com a intensidade de radiação UV (%)				
	0 KJ/m ²	180 KJ/m ²	360 KJ/m ²	720 KJ/m ²	1440 KJ/m ²
Metribuzin	0,00	2,00	1,10	1,20	0,50
Metribuzin + Adjuvante SC	0,00	0,90	1,00	0,70	1,30
Metribuzin + Adjuvante EC	0,00	0,10	0,60	0,20	0,30

5.2.8 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de fotodegradação radiação visível e UV desenvolvida pela UPL

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na câmara de fotodegradação nas radiações visível e UV, avaliou-se a degradação do metribuzin às exposições das radiações luminosas e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

De acordo com a análise de variância (Tabela 37 no apêndice), o tempo de exposição apresentou diferença estatística significativa para os tratamentos. Analisando-se os dados da Tabela 22 e Figura 26, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação visível, o metribuzin apresentou degradação praticamente uniforme para todos os tratamentos, sendo eles: sem uso de adjuvante 37,40%, adjuvante SC 33,30% e adjuvante EC 36,10%. Para radiação visível, os adjuvantes não foram eficazes, não contribuindo com o efeito fotoprotetor.

Tabela 22: Análise de degradação metribuzin exposto a radiação visível na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação metribuzin de acordo com a intensidade de radiação visível (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Metribuzin	0,00	11,70	23,10	27,40	37,40
Metribuzin + Adjuvante SC	0,00	14,00	21,80	25,50	33,30
Metribuzin + Adjuvante EC	0,00	13,80	22,60	26,10	36,10

Na Figura 26 consta a curva de degradação do metribuzin, cujo coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,979 (Equação 18), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,952 (Equação 19) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,963 (Equação 20).

$$y = 0,006x - 0,0182 \quad (18)$$

$$y = 0,0052x - 0,033 \quad (19)$$

$$y = 0,0056x - 0,0282 \quad (20)$$

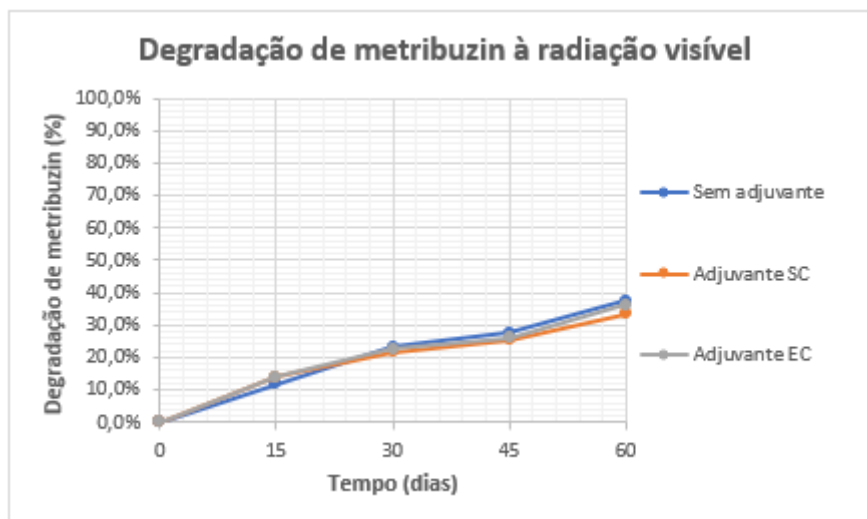


Figura 26 - Gráfico da curva de degradação de metribuzin à radiação visível na câmara desenvolvida pela UPL

De acordo com a análise de variância (Tabela 38 do apêndice), os adjuvantes e o tempo de exposição apresentaram diferença estatística significativa para os tratamentos expostos a radiação UV. Analisando-se os dados Tabela 23 e Figura 27, observa-se que ao final de 60 dias exposto na radiação UV, o metribuzin também apresentou fotodegradação praticamente uniforme para todos os tratamentos, sendo eles: sem uso de adjuvante: 89,3%, adjuvante SC 89,1% e adjuvante EC uma degradação de 90,1%. Para radiação UV, os adjuvantes também não foram eficazes, não contribuindo com o efeito fotoprotetor.

Tabela 23: Análise de degradação metribuzin exposto a radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Tratamentos	Degradação metribuzin de acordo com a intensidade de radiação UV (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Metribuzin	0,00	54,10	76,50	86,00	89,30
Metribuzin + Adjuvante SC	0,00	47,20	73,10	80,70	89,10
Metribuzin + Adjuvante EC	0,00	49,60	77,40	84,70	90,10

Na Figura 27 consta a curva de degradação do metribuzin, no qual o coeficiente de determinação (r^2) para o tratamento sem adjuvante é de 0,8153 (Equação 21), para tratamento do produto mais adjuvante SC é de 0,8633 (Equação 22) e para o tratamento do produto mais adjuvante EC é de 0,8388 (Equação 23).

$$y = 0,014x - 0,1908 \quad (21)$$

$$y = 0,0141x - 0,1568 \quad (22)$$

$$y = 0,0144x - 0,173 \quad (23)$$

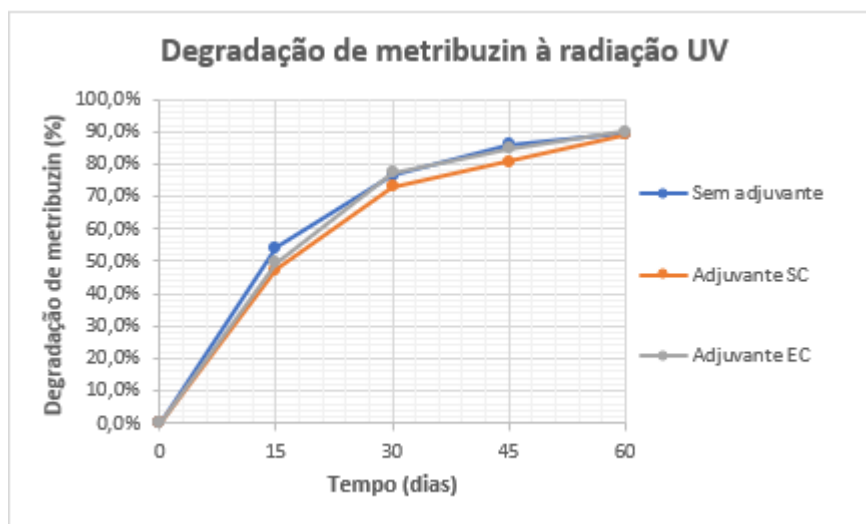


Figura 27 - Gráfico da curva de degradação de metribuzin à radiação UV na câmara de fotodegradação desenvolvida pela UPL

Quando comparado com a análise anterior, descrita no tópico 5.2.7, pode-se concluir que o metribuzin é fotossensível as radiações visíveis e UV e que o tempo de exposição influencia a degradação do mesmo. Provavelmente no estudo anterior o metribuzin não apresentou degradação, pelo pouco tempo de exposição em cada intensidade, onde quando a intensidade era atingida o mesmo já era retirado da câmara.

5.2.9 Estudo de fotodegradação do herbicida metribuzin na câmara de radiação solar

Aos 0, 15, 30, 45 e 60 dias após a submissão das amostras na radiação solar, avaliou-se a degradação do metribuzin à exposição e a eficácia dos adjuvantes fotoprotetores.

Analisando-se os dados da Tabela 24, observa-se que aos 15 dias o metribuzin já apresenta uma alta degradação, em torno de 85% para todos os tratamentos e com 30 dias

a molécula já foi completamente degradada. Neste caso, para essa molécula os adjuvantes não foram eficazes, não contribuindo com o efeito fotoprotetor.

Tabela 24: Análise de degradação metribuzin exposto a radiação solar

Tratamentos	Degradação metribuzin de acordo com a intensidade de radiação solar (%)				
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Metribuzin	0,00	84,70	100,00	100,00	100,00
Metribuzin + Adjuvante SC	0,00	84,00	100,00	100,00	100,00
Metribuzin + Adjuvante EC	0,00	86,60	100,00	100,00	100,00

Godoy et al. (2007), avaliando a eficácia do herbicida metribuzin, aplicado sobre a palha e submetidos a diferentes períodos sem ocorrência de chuvas, verificaram altos níveis de controle de *Ipomoea grandifolia* e *Sida rhombifolia* até aos 14 dias sem ocorrência de chuvas após a aplicação. Quando as chuvas ocorreram aos 21 e 28 dias após a aplicação observou-se uma baixa eficácia do herbicida no controle destas espécies. Esses resultados corroboram com os resultados encontrados nessa pesquisa, pois o herbicida com 15 dias exposto a radiação solar foi fotodegradado em torno de 85%, explicando a baixa eficácia no controle destas espécies.

Rossi (2004) verificou que, quanto maior os períodos de estiagem, menor a quantidade de metribuzin lixiviado da palha para o solo. Para intervalos sem chuva de 0, 1, 7, 14 e 28 dias após a aplicação, observou-se respectivamente a lixiviação de 92, 81, 38, 24 e 16%, para uma precipitação de 20 mm de chuva. Ou seja, aos 14 dias sobre a palha 76% do herbicida havia sido degradado, resultado semelhante ao encontrado aos 15 dias nesta pesquisa.

Segundo Dadazio (2018), a fotólise do metribuzin pode acontecer em todo o espectro de radiação solar, sendo as radiações UVB e UVC, as que mais tem maior influência em sua fotólise. De acordo com os dados de degradação do metribuzin exposto na radiação solar, Tabela 23, observou-se que aos 15 dias o herbicida havia degradado 85% e aos 30 dias havia degradado 100%. O que confirma e explica os resultados encontrados por Rossi (2004) o herbicida ficou exposto à radiação solar sobre a palha por 28 dias sem chuva, quando ocorreu a precipitação, ocorreu somente a lixiviação da porcentagem de ativo não degradado sobre a palha e essa quantidade lixiviada não é suficiente para manter um controle eficaz, o que explica a baixa eficácia do herbicida encontrada por Godoy et al. (2007) aos 21 e 28 DAA.

Portando, para aplicações de metribuzin sob a palha, não há a necessidade do uso dos adjuvantes propostos nesse trabalho, pois os mesmos não serão eficazes. Como é metribuzin é muito fotossensível, deverá ser desenvolvido um adjuvante específico para essa molécula.

6 CONCLUSÕES

A partir das informações coletadas, processadas e interpretadas nessa pesquisa, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Os métodos utilizados para determinação de amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin, possuem precisão, exatidão e linearidade dentro dos limites exigidos no guia ABNT 14029.
- Os herbicidas amicarbazone, sulfentrazone e metribuzin são fotossensíveis, às radiações visível, UV e solar. Portanto, o período de permanência desses herbicidas sobre a palha exerce grande influência na eficiência do controle de plantas na cultura de cana-de-açúcar.
- Os resultados obtidos nos estudos de comparação dos adjuvantes EC e SC conduzidas em laboratório e em campo indicam que:
- Para o amicarbazone o adjuvante mais adequado é o EC, apresentando 31,76% maior fotoestabilidade do herbicida comparado ao uso do herbicida sem adjuvante.
- Para o sulfentrazone o adjuvante mais adequado é o EC, apresentando 14,35% maior fotoestabilidade do herbicida compara ao uso do herbicida sem adjuvante.
- Para o metribuzin nenhum dos adjuvantes foi eficiente. Portanto, o desenvolvimento de um adjuvante específico para essa molécula é indicado para estudos futuros.
- Os adjuvantes propostos para as moléculas de amicarbazone e sulfentrazone, promovem o aumento da qualidade ambiental e a sustentabilidade em seu uso, já que impactam positivamente em sua eficácia, melhorando a fotoestabilidade desses herbicidas, podendo reduzir suas degradações e a quantidade de aplicações e doses necessárias para garantir a eficácia dos mesmos.

REFERÊNCIAS

ALFONSI, R. R.; PEDRO JÚNIOR, M. J.; BRUNINNI, O.; BARBIERI, V. Condições climáticas para cana-de-açúcar . In: PARANHOS, S. B.(coord.). Cana-de-açúcar . v. 1, p. 42-55, Fundação Cargill, Campinas,1987.

ANONIOU, C.; KOSMADAKI, M. G.; STRATIGOS, A. J.; KATSAMBAS, A. D. Sunscreens – what´s important to know. J Eur Acad Dermatol Venereol. Vol. 22, n. 9, p. 1110–1119, 2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14029: Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, p. 162. 2006.

AZANIA, A. A. P. M; AZANIA, C. A. M; GRAVENA, R.; PAVANE, M. C. M. D.; PITELLI, R. A. Interferência da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum Saccharum* spp.) na emergência de espécies de plantas daninhas de família Convolvulaceae. Planta Daninha. Viçosa, v. 20, n 2, p. 207-212, 2002.

AZANIA, Carlos Alberto Mathias. Manejo de Plantas Daninhas em Cana-de-açúcar. O Agrônomo. CAMPINAS, V. 70, abril 2018.

AZANIA, C. A. M. Comparação de métodos para determinar a seletividade de herbicidas na cultura da cana- de-açúcar. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2004.

BASHAM, G. W.; LAVY, T. L.; OLIVER, L. R.; SCOTT, H. D. Imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. Weed Science, v. 27, p. 576 – 582, 1987.

BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: Reunião Itinerante de fitossanidade do Instituto Biológico, 9, 2003, Catanduva. Anais... São Paulo, Instituto Biológico, 2003. p. 83-89.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. Química Nova na Escola, v. 34, n. 1, p. 10-15, fev. 2012.

BRASIL. Projeto de Lei nº 6299, de 13 de março de 2002. Altera os arts 3º e 9º da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção,

a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=46249>>. Acesso em: 17 maio de 2020.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm>. Acesso em: 17 maio de 2019.

CAETANO, L. C. S.; SILVA, J. F.; CARDOSO, A. A.; SEDIVAMA, T. Efeito do modo de aplicação do metribuzin e de sua combinação com trifluralin sobre a cultura do guar *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub. *Revista Ceres*, v.43, p.245-253, 1996.

CARVALHO, L. B. Herbicidas. Lages-SC, v. 1, p. 13-20, 2013.

CARVALHO, S. J. P.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas inibidores da PROTOX (Grupo E). **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas**. Piracicaba: HRACBR, p. 69-77, 2008.

CASWELL, M. Sunscreen formulation and testing. *Cosmetics and Toiletries Magazine*, v. 116, n. 9, p. 49-60, 2001.

CAVENAGHI, A.L.; ROSSI, C. V. S.; NEGRISOLI, E.; COSTA, E. A. D.; VELINI, E. D.; TOLEDO, R. E. B. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Planta Daninha*, Viçosa, v.25, n.4, p.831-837, 2007.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar. Primeiro levantamento – Safra 2019/20, v.6, n.1, p.8-17, maio 2019.

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

DADAZIO, T. S. Obtenção e análise de espectros de absorção de luz por herbicidas. Dissertação (Tese de doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2018.

DE PAOLA, M.V. Princípios de formulação de protetores solares. *Cosmetics and Toiletries* (Ed. português), v. 13, p. 74-81, 2001.

DOU. Instrução normativa nº 34. Diário Oficial da União nº 46, 2019, seção 1, p. 90-91.

DURIGAN, J. C.; TIMOSSI, P. C.; LEITE, G. J. Controle químico da tiririca (*Cyperus rotundus*), com e sem cobertura do solo pela palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 22, n. 1, p. 127-135, 2004.

Enciclopédia de absorvedores de uv para produtos com filtro solar, *Cosmetics & Toiletries*, Vol. 7, p. 47–58, 1995.

FAO. FAOSTAT: Pesticides use. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: 17 de maio de 2020.

FAZENDA, M.R. Tintas - ciência e tecnologia. Blucher. 4ª edição ver. e ampl., São Paulo, 2009.

FLOYD, D. T.; MACPHERSON, B. A.; BUNGARD, A.; JENNI, K. Formulation of sun protection emulsions with enhanced SPF response. *Cosmetics and Toiletries Magazine*, v. 112, p. 55-64, 1997.

FORNAROLLI, D. A.; RODRIGUES, J. L.; VALÉRIO, M. A. Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazina. *Planta Daninha*, v. 16, n. 2, p. 97-107, 1998.

GODOY, M.C.; MESCHEDE, D.K.; CARBONARI, C.A.; CORREIA, M.R.; VELINI, E.D. Efeito da cobertura morta de milheto (*Pennisetum americanum*) sobre a eficácia do herbicida metribuzin no controle de *Ipomoea grandifolia* e *Sida rhombifolia*. *Planta Daninha*, v.25, n.1, p.79-86. 2007.

GRAVENA, R.; RODRIGUES, J. P. R. G.; SPINDOLA, W.; PITELLI, R.A.; ALVES, P. L. C. A. Controle de plantas daninhas através da palha de cana-de-açúcar associada à mistura dos herbicidas trifloxysulfuron sodium + ametrina. *Planta Daninha*, Viçosa, v.22, n.3, p.419-427, 2004

GREEN, J. M. Herbicide adjuvants. Woodland: Weed Science School, 2001. p. 26-28.

GREY, T.L.; WALKER, R.H.; HANCOCK, H.G. Sulfentrazone Adsorption and Mobility as Affected by Soil and pH. *Weed Science Society of America*, Champaign, v.45, n.5, p.733-738, 1997.

GWINNE, D. C.; MURRAY, R. B. **Weed biology and control in agriculture and horticulture**. London: Batsford Academic and Educational, p. 285, 1985.

HOCK, W. K. Horticultural spray adjuvants. Pennsylvania: Pennsylvania State University, 1998. p. 1-4. (Agrichemical fact Sheet, 10).

IUPAC. Global availability of information on agrochemicals. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>> Acesso em: 27 de abril de 2019.

IUPAC. Global availability of information on agrochemicals. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/469.htm>> Acesso em: 25 de março de 2020.

LOCKE, M. A.; BRYSON, C. T. Herbicide-soil interaction in reduced tillage and plant residue management systems. *Weed Sci.*, v. 45, n. 2, p. 307-320, 1997.

LONDRES, Flávia. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p.

LOWE, N. J. et al. Sunscreens suns: development evaluation and regulatory aspects. p. 792, 1997

MACIEL, C.D.G.; VELINI, E.D. Simulação do caminhamento da água da chuva e herbicidas em palhadas utilizadas em sistemas de plantio direto. *Planta Daninha*, v.23, n.3, p.471- 481, 2005.

MANECHINI, C. Manejo da cana-crua. In: Seminário Copersugar de Tecnologia, 7, 1997, Piracicaba. Anais... Piracicaba: COPERSUCAR, 1997. p.309-327.

MATOS, A. K. A. Uniformidade na deposição e dinâmica de formulações de diuron e sulfentrazone em solo, palha e plantas de cana-de-açúcar. Dissertação (Tese de Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2018.

MEDEIROS, D. Efeitos da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) sobre o manejo de plantas daninhas e dinâmica do banco de sementes. 2001. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2001.

MELO, L. Brasil usa 500 mil toneladas de agrotóxicos por ano, mas quantidade pode ser reduzida, dizem especialistas. G1, 27 de maio de 2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/05/27/brasil-usa-500-mil-toneladas-de-agrotoxicos-por-ano-mas-quantidade-pode-ser-reduzida-dizem-especialistas.ghtml>>. Acesso em: 14 de janeiro de 2020.

MILLER, L. C.; RESENDE, L. C. L.; MEDEIROS, A. M. L. **Manejo de herbicidas na lavoura de cana-de-açúcar**. STAB, v. 13, p. 9-13, 1995.

NEGRISOLI, E.; ROSSI, C. V. S.; VELINI, E. D.; CAVENAGHI, A. L.; COSTA, E. A. D.; TOLEDO, R. E. B. Controle de plantas daninhas pelo amicarbazone aplicado na presença de palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 25, n 3, p. 603-611, 2007.

NEGRISOLI, E.; VELINI, E.D.; TOFOLI, G.R.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D.; MORELLI, J.L.; COSTA, A.G.F.; Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura de Cana-de-açúcar tratada com nematicidas. *Planta Daninha*, v. 22, n. 4, p. 567-575, 2004.

OHMES, G.A.; HAYES, R.M.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone Dissipation in a Tennessee Soil. *Weed Technology*, Champaign, v.14, n.1, p.100-105, 2000.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Introdução ao Controle Químico. In: *Biologia e Manejo de plantas daninhas*. Ed 22. Curitiba: Omnipax Editora Ltda, 2011. Cap. 6, p. 125-138.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: Oliveira Júnior, R. S.; Constantin, J. (coord.). Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Agropecuária, 2001. p.209-260.

OSTERWALDER, U.; LUTHER, H.; HERZOG, B. Novo protetor UVA. *Cosmetics and Toiletries*, v. 12, p. 52-59, 2000.

PARRONCHI, Pietro. Os pioneiros do desenvolvimento e a nova agricultura 4.0: desenvolvimento econômico a partir do campo? Universidade Federal do ABC, 2017.

PETERSON, D. E.; THOMPSON, C. R.; REGEHR, D. L.; AL-KHATIB, K. Herbicide mode of action. Topeka: Kansas State University, p. 24, 2001.

PINNELL, S.R.; FAIRHURST, M.D.D.; GILLIE R.; MITCHNICK, M.A.; KOLLIAS, N. Microfine Zinc Oxide is a Superior Sunscreen Ingredient to Microfine Titanium Dioxide. *Dermatol Surg* 26:4 (2000).

PITELLI, R. A. Interferência das plantas daninhas em culturas agrícolas. *Inf. Agropec.*, Belo Horizonte, v.11, n.129, p.16-27, 1985.

PITELLI, R. A.; DURIGAN, J. C. Ecologia das plantas daninhas no sistema plantio direto. In: ROSSELLO, R. D. Siembra directa en el cono sur. Montevideo: PROCISUR, 2001. p. 203-210.

PRADO, A. B. C. A. Dinâmica de herbicidas residuais na palha de cana-de-açúcar e correlação com a eficácia de manejo de plantas daninhas. Dissertação (Tese de mestrado em Ciências, na área de Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2013.

PROCHNOW, Tânia Renata; FARIAS, Maria Eloisa; FERNANDES, Andréia dosSantos. Educação ambiental não formal voltada ao uso de agroquímicos na agricultura familiar. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO E CARIBENHO DE EDUCAÇÃO

EM CIÊNCIAS DO INTERNATIONAL COUNCIL OF ASSOCIATIONS FOR SCIENCE EDUCATION (ICASE), 4., 2011, Londrina. Anais... Londrina: UEL, 2011.

PROCÓPIO, S. de O.; DA SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. Universidade Federal de Viçosa, 2003. 150 p.

QUADROS JR., J. V. Estudo de reação de epoxidação do óleo vegetal de soja em condição de remoção de calor máxima. Dissertação (Tese de doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2000.

RADOSEVICH, S.; HOLT, J.; GHERSA, C. Weed Ecology: implications for management. 2 ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1997. 589 p.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 5. ed. Londrina: Edição dos Autores, 2005. p. 592.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. 6.ed. Londrina: Grafmarke, 2011. 696 p.

ROMAN, E. S.; VARGAS, L.; RIZZARDI, M. A.; HALL, L.; BECKIE, H.; WOLF, T. M. Herbicidas aplicados ao solo. *In: Como funcionam os herbicidas*. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2005. p. 19-69.

ROSSI, C. V. S.; Dinâmica e eficácia no controle de plantas daninhas pelo herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Tese de mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2004.

ROSSI, C. V. S.; VELINI, E. D.; LUCHINI, L. C. NEGRISOLI, E., CORREIA, M. R., PIVETTA, J. P. COSTA, A. G. F., SILVA, F. M. L. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Planta Daninha*, v.31, n.1, p. 223-230, 2013.

SADRIEH, N.; WOKOVICH, A. M.; GOPEE, N. V.; ZHENG, J.; HAINES, D. H.; PARMITER, D.; SIITONEN, P.; COZART, C. R.; PATRI, A. K.; MCNEIL, S. E.; HOWARD, P. C.; DOUB, W. H.; BUHSE, L. Lack of significant dermal penetration of

titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano and submicron-size TiO₂ particles. *ToxicolSci*, v. 115, p. 156-166, 2010.

SANTOS, T. S.; BATISTA, M. C.; POZZA, S. A.; ROSSI, L. S. Análise da eficiência energética, ambiental e econômica entre lâmpadas de LED e convencionais. *Eng. Sanit. Ambient.* v. 20, n. 4, Rio de Janeiro, 2015.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; LUCHINI, L. C.; ANDREA, M. M. de. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *InorganicaChim Acta*, v. 360, p. 794–802, 2007.

SILVA, F. M. L. Eficácia do herbicida mesotrione aplicado no sistema de cana-crua. Dissertação (Tese de mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu, 2010.

SIMONI, F.; VICTORIA FILHO, R.; SAN MARTIN, H. A. M.; SALVADOR, F. L. ALVES, A. S. R.; BREMER NETO, H. Eficácia de imazapic e sulfentrazone sobre *Cyperus rotundus* em diferentes condições de chuva e palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, Viçosa, v. 24, n. 4, dez. 2006.

STEPHENSON, G. R.; FERRIS, I. G.; HOLLAND, P.T.; NORDBERG, M. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and applied chemistry*. V. 78, n.11, p. 2075-2154, 2006.

SOUZA, Z. M.; PRADO, R. M.; PAIXÃO, A. C. S.; CESARIN, L. G. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. *Pesquisa agropecuária brasileira*. Brasília, v.40, n. 3, p. 271-278, mar. 2005.

SQUASSONI, V. L. Monitoramento da comunidade de plantas daninhas na cana-de-açúcar e da eficiência de controle químico por meio de técnicas de análise multivariada de dados. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Produção Vegetal) Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2012.

TOFOLI, G. R.; VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E.; CAVENAGHI, A. L.; MARTINS, D. Dinâmica do tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 27, n. 4, p. 815-821, 2009.

TOLEDO, R.E.B., PERIM, L., NEGRISOLI, E., CORRÊA, M.R., CARBONARI, C.A., ROSSI, C.V.S., VELINI, E.D. Eficácia do herbicida amicarbazone aplicado sobre a palha ou no solo no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 319-326, 2009.

TOLEDO, R. E. B. et al. Dinamic (amicarbazone) - novo herbicida seletivo para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar. In: Congresso brasileiro da ciência das plantas, 24, 2004, São Pedro. Anais... São Pedro: SBCPD, 2004. p. 451.

VASCONCELOS, Y. Adoção de tecnologias baseadas na agricultura 4.0 é o caminho para reduzir o consumo de pesticidas nas lavouras nacionais. *Revista Pesquisa FAPESP*, ed. 271, p. 24 – 27, 2018.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. Conceitos e aplicações dos adjuvantes. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 56). Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.htm>. Acesso em: 14 de janeiro de 2020.

VELASCO, Luciano Otávio Marques de; CAPANEMA, Luciana Xavier de Lemos. O setor de agroquímicos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.24, p. 69-96, set. 2006.

VICTORIA FILHO, R.; CHRISTOFFOLETI, P.J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. *Visão Agrícola*, n.1, p.32-37, 2004.

VIDAL, R.A. Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas. Porto Alegre: R.A. Vidal, 1997. 165p.

APÊNDICE

Tabela 25: Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,0000146	0,0000073	0,49894	0,63031	5,14325
Intensidades radiativas	3	0,0000512	0,0000171	1,16563	0,3976	4,75706
Erro	6	0,0000878	0,0000146	-	-	-
Total	11	0,0001537	-	-	-	-

Tabela 26: Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,0000418	0,0000209	0,8088639	0,48863	5,14325
Intensidades radiativas	3	0,0004106	0,0001369	5,2976944	0,04011	4,75706
Erro	6	0,0001550	0,0000258	-	-	-
Total	11	0,0006074	-	-	-	-

Tabela 27: Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,01404	0,00702	4,381699	0,067127	5,14325
Tempo de exposição	3	0,17233	0,05744	35,84937	0,000316	4,75706
Erro	6	0,00961	0,00160	-	-	-
Total	11	0,19599	-	-	-	-

Tabela 28: Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,069635	0,034818	5,011615	0,052505	5,143253
Tempo de exposição	3	0,165704	0,055235	7,950439	0,016365	4,757063
Erro	6	0,041684	0,006947	-	-	-
Total	11	0,277024	-	-	-	-

Tabela 29: Análise de variância com dois fatores do amicarbazone exposto a radiação solar

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,23379	0,11689	38,3337	0,00038	5,14325
Tempo de exposição	3	0,38627	0,12876	42,2237	0,00019	4,75706
Erro	6	0,01829	0,00305	-	-	-
Total	11	0,63836	-	-	-	-

Tabela 30: Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,00126	0,00063	1,10162	0,39129	5,14325
Intensidades radiativas	3	0,00138	0,00046	0,80377	0,53583	4,75706
Erro	6	0,00342	0,00057	-	-	-
Total	11	0,00605	-	-	-	-

Tabela 31: Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,00098	0,00049	26,1752	0,00109	5,14325
Intensidades radiativas	3	0,0002	0,000068	3,59498	0,08539	4,75706
Erro	6	0,00011	0,000019	-	-	-
Total	11	0,0013	-	-	-	-

Tabela 32: Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,00028	0,00014	1,1224	0,3854	5,1433
Tempo de exposição	3	0,00102	0,00034	2,6322	0,1445	4,7571
Erro	6	0,00078	0,00013	-	-	-
Total	11	0,00208	-	-	-	-

Tabela 33: Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,03074	0,01537	10,3509	0,01135	5,14325
Tempo de exposição	3	0,06886	0,02295	15,4556	0,00315	4,75706
Erro	6	0,00891	0,00149	-	-	-
Total	11	0,10851	-	-	-	-

Tabela 34: Análise de variância com dois fatores do sulfentrazone exposto a radiação solar

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,0498	0,0249	14,901	0,0047	5,1433
Tempo de exposição	3	0,1057	0,0352	21,106	0,0014	4,7571
Erro	6	0,0100	0,0017	-	-	-
Total	11	0,1655	-	-	-	-

Tabela 35: Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,00013	0,0000647	1,56168	0,28444	5,14325
Intensidades radiativas	3	0,00020	0,0000677	1,63558	0,27803	4,75706
Erro	6	0,00025	0,0000414	-	-	-
Total	11	0,00058	-	-	-	-

Tabela 36: Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,000066	0,000033	0,2937	0,7557	5,1433
Intensidades radiativas	3	0,000386	0,000128	1,1424	0,4050	4,7571
Erro	6	0,000676	0,000113	-	-	-
Total	11	0,0011295	-	-	-	-

Tabela 37: Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto a radiação visível

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,000359	0,000179	0,976039	0,4295480	5,143252
Tempos de exposição	3	0,077875	0,025958	141,2315	0,00000592	4,757063
Erro	6	0,001103	0,000184	-	-	-
Total	11	0,079337	-	-	-	-

Tabela 38: Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto a radiação UV

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,003337	0,001669	5,8439839	0,039031922	5,143253
Tempos de exposição	3	0,26939	0,089797	314,48741	0,000000550	4,757063
Erro	6	0,00171	0,000286	-	-	-
Total	11	0,27444	-	-	-	-

Tabela 39: Análise de variância com dois fatores do metribuzin exposto a radiação solar

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Estatística F	Valor P	F crítico
Adjuvantes	2	0,0000905	0,0000453	1	0,421875	5,143253
Tempos de exposição	3	0,0499597	0,0166532	367,7556	0,000000345	4,757063
Erro	6	0,0002717	0,0000453	-	-	-
Total	11	0,0503219	-	-	-	-