

ANGÉLICA FÁTIMA DE BARROS

**DESSECAÇÃO PRÉ-COLHEITA EM SORGO BIOMASSA E GRANÍFERO:
EFEITOS SOBRE REBROTA, GERMINAÇÃO DE SEMENTES E RESÍDUO
NO GRÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Leonardo Duarte Pimentel

Coorientadores: Francisco C. Lopes de Freitas

Paulo Roberto Cecon

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B277d
2020

Barros, Angélica Fátima de, 1990-

Dessecação pré-colheita em sorgo biomassa e granífero :
efeitos sobre rebrota, germinação de sementes e resíduo no grão
/ Angélica Fátima de Barros. – Viçosa, MG, 2020.

83 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Leonardo Duarte Pimentel.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Sorgo - Efeito dos herbicidas. 2. Glifosato. 3. Paraquat.
4. *Sorgum bicolor*. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Fitotecnia. Programa de Pós-Graduação em
Fitotecnia. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

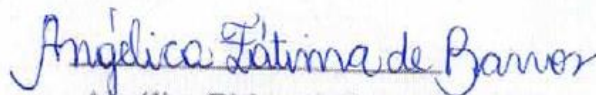
ANGÉLICA FÁTIMA DE BARROS

**DESSECAÇÃO PRÉ-COLHEITA EM SORGO BIOMASSA E GRANÍFERO:
EFEITOS SOBRE REBROTA, GERMINAÇÃO DE SEMENTES E RESÍDUO
NO GRÃO**

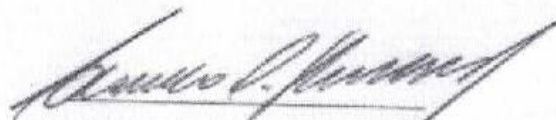
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 24 de setembro de 2020.

Assentimento:



Angélica Fátima de Barros
Autora



Leonardo Duarte Pimentel
Orientador

Dedico:

A Deus, pois todas as coisas vêm dele, existem por meio dele e são para Ele.

Aos meus pais Geraldo e Neuza e aos meus irmãos Tatiana e Guilherme.

A todos que lutam pela Educação e pela Ciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida! O Senhor é a minha força e o meu escudo; nele o meu coração confia, e dele recebo ajuda.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao CNPq e à Fapemig pela concessão de bolsa de estudo durante a minha jornada acadêmica, desde o Ensino Médio (BIC-Jr) até o Doutorado.

Ao Departamento de Fitotecnia/UFV e especialmente, aos funcionários do “Campo Experimental Diogo Alves de Melo”, pelo apoio na condução dos experimentos.

Ao Prof. Leonardo, que fez toda a diferença em minha formação profissional e pessoal, ao longo destes seis anos. Gratidão por sua paciência, seus ensinamentos e a maneira otimista de viver que tanto me inspira.

Aos coorientadores Prof. Francisco, que tornou possível a realização deste trabalho. Além de todo o suporte nos experimentos, agradeço a contribuição com sua expertise na área de herbicidas. E, o Prof. Paulo Cecon, agradeço pelo auxílio nas análises estatísticas e pelas valiosas correções no trabalho.

Ao Grupo Sorgo, pela convivência tão prazerosa. Aprendi muito com todos(as) os(as) integrantes! Em especial, agradeço à Suzy, pelos conselhos e amizade; e ao Evandro, por sempre me encorajar em oportunidades profissionais.

Aos professores Maria Eliana e Prof. Reinaldo Teófilo por todo o auxílio na área de pesquisa em química analítica. À doutoranda Mariana Diniz e à técnica de laboratório Andressa Mendes, pela ajuda na condução dos experimentos com HPLC e por persistirem junto comigo na busca por resultados melhores.

Aos meus pais, Geraldo e Neuza; meus irmãos Tatiana e Guilherme; meu noivo Adriano e minha amiga-irmã Yasmim: Vocês são a minha base e representação do mais puro amor. Ensinarão-me a ter fé. Juntos, superamos todas as dificuldades e nos tornamos mais fortes.

Enfim, agradeço a todos que o delimitado espaço não permite citar, mas que sabem que fizeram parte desta conquista. Muito obrigada!

RESUMO

BARROS, Angélica Fátima de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2020. **Dessecação pré-colheita em sorgo biomassa e granífero: efeitos sobre rebrota, germinação de sementes e resíduo no grão.** Orientador: Leonardo Duarte Pimentel. Coorientadores: Francisco Cláudio Lopes de Freitas e Paulo Roberto Cecon.

Existem diferentes morfotipos de sorgo [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] sendo o granífero o mais comum e utilizando para produção de grãos, enquanto que o sorgo biomassa vem sendo utilizado para produção de bioenergia (queima direta). Nos sistemas de produção destes materiais a etapa de colheita é crítica, pois não há produtos registrados para dessecação pré-colheita em sorgo no Brasil e não há informações científicas conclusivas sobre o efeito dos herbicidas na rebrota, na germinação das sementes (caso produto seja utilizado para produção de sementes) e se há contaminação nos grãos com resíduo de herbicidas. Neste sentido, objetivou-se avaliar a dessecação do sorgo biomassa para redução da umidade no colmo e; no sorgo granífero, para verificar o efeito dos herbicidas na germinação das sementes e qualidade dos grãos, além do efeito sobre a rebrota. Para isso, foram realizados três experimentos inéditos: Experimento 1 – O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, em esquema fatorial em esquema fatorial 6 x 4, com quatro repetições, sendo avaliados 4 dessecantes (glyphosate em duas doses diferentes, paraquat, mistura comercial paraquat + diuron e amônio-glufosinato) mais o tratamento controle (sem aplicação) avaliados em quatro épocas após a aplicação (7, 14, 21 e 28 dias). Avaliou-se o teor de umidade da folha, colmo, panícula e amostra da planta inteira; e o poder calorífico superior do sorgo biomassa. Como resultados, todos os herbicidas reduziram a umidade das folhas e da panícula e, apenas o glyphosate reduziu a umidade do colmo. Contudo, a dessecação pré-colheita não afetou o poder calorífico da cultura. Experimento 2 – Análise do efeito dos dessecantes paraquat e glyphosate sobre a antecipação da colheita, qualidade fisiológica das sementes e controle da rebrota em sorgo granífero. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, em esquema fatorial (2 x 4) +1, com quatro repetições, sendo avaliados dois herbicidas (glyphosate e paraquat) aplicados em quatro doses (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 L ha⁻¹) mais o tratamento controle (sem aplicação). Investigou-se a antecipação da colheita, qualidade fisiológica das

sementes e controle da rebrota da planta. Os resultados permitiram inferir que o paraquat possibilita a antecipação da colheita em até 14 dias e quando aplicado nas doses de até 2,0 L ha⁻¹ não prejudica a germinação das sementes. Entretanto, o paraquat não exerce controle sobre a rebrota das plantas de sorgo. Em relação ao glyphosate, verificou-se que esse produto controla a rebrota do sorgo, independentemente da dose utilizada, e possibilita a antecipação da colheita em até 12 dias, mas afeta a germinação das sementes. Experimento 3 – Análise de resíduo de paraquat e glyphosate nos grãos de sorgo granífero, obtidos no Experimento 2. Para o herbicida paraquat, as amostras foram avaliadas em HPLC-UV e os dados foram analisados utilizando-se a técnica MCR (Multivariate Curve Resolution). Complementar a esta análise, quantificou-se o resíduo dos herbicidas por meio de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com limite de detecção de 0,02 mg kg⁻¹ e 0,01 mg kg⁻¹ para paraquat e glyphosate, respectivamente. Detectou-se resíduo de paraquat e glyphosate nas amostras de grãos, embora os níveis de resíduo de glyphosate estivessem abaixo dos padrões de Limite Máximo de Resíduo estabelecidos pela Anvisa (abaixo de 10 mg kg⁻¹). Entretanto, o herbicida paraquat quando aplicado em doses acima de 1 L ha⁻¹ em sorgo granífero resultaram em contaminação acima do limite estabelecido pela Anvisa, de 1,0 mg kg⁻¹. Conclui-se que, na dessecação pré-colheita do sorgo biomassa, os herbicidas glyphosate, paraquat, mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato reduzem a umidade das folhas e das panículas, contudo apenas o glyphosate reduz a umidade no colmo. Na dessecação pré-colheita do sorgo granífero, o paraquat permite a antecipação da colheita em até 14 dias e quando aplicado nas doses de até 2,0 L ha⁻¹ não prejudica a germinação das sementes. Além disso, o paraquat, por ser um herbicida de contato, não exerce controle sobre a rebrota. O glyphosate, por ser um herbicida sistêmico, exerce controle eficiente da rebrota do sorgo em qualquer dose utilizada, e possibilita a antecipação da colheita em até 12 dias. A contaminação causada pela aplicação de 0,5 L ha⁻¹ de paraquat em sorgo granífero está dentro do limite máximo de resíduo estabelecido pela Anvisa. Glyphosate é o produto que oferece menor risco de contaminação do grão quando utilizando em pré-colheita visando à dessecação e, mesmo em doses elevadas como 1.440 g e.a. ha⁻¹, deixa resíduo abaixo do limite máximo estabelecido pela Anvisa.

Palavras-chave: *Sorghum bicolor*. Glyphosate. Paraquat.

ABSTRACT

BARROS, Angélica Fátima de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2020. **Pre-harvest desiccation in biomass and grain sorghum: effects on regrowth, seed germination and grain residue.** Advisor: Leonardo Duarte Pimentel. Co-advisers: Francisco Cláudio Lopes de Freitas and Paulo Roberto Cecon.

There are different sorghum morphotypes [*Sorghum bicolor* (L.) Moench], the granifer being the most common and used for grain production, while biomass sorghum has been used for bioenergy production (direct burning). In the production systems of these materials, the harvest stage is critical, as there are no products registered for pre-harvest desiccation in sorghum in Brazil and there is no conclusive scientific information on the effect of herbicides on regrowth, on seed germination (if product is used for seed production) and if there is contamination in the grains with herbicide residue. In this sense, the objective was to evaluate the desiccation of sorghum biomass to reduce the moisture in the stem and; in grain sorghum, to check the effect of herbicides on seed germination and grain quality, in addition to the effect on regrowth. For this, three unpublished experiments were carried out: Experiment 1 - The experimental design used was randomized blocks, in a factorial scheme in a 6 x 4 factorial scheme, with four replications, with 4 desiccants being evaluated (glyphosate in two different doses, paraquat, mixture commercial paraquat + diuron and ammonium-glufosinate) plus the control treatment (without application) evaluated at four times after application (7, 14, 21 and 28 days). The moisture content of the leaf, stem, panicle and sample of the whole plant was evaluated; and and higher calorific value of sorghum biomass. As a result, all herbicides reduced leaf and panicle moisture, and only glyphosate reduced stem moisture. However, pre-harvest desiccation did not affect the calorific value of the crop. Experiment 2 - Analysis of the effect of paraquat and glyphosate desiccants on harvest anticipation, physiological seed quality and regrowth control in grain sorghum. The experimental design used was randomized blocks, in a factorial scheme (2 x 4) +1, with four replications, with two herbicides (glyphosate and paraquat) being applied in four doses (0.5; 1.0; 2.0 and 4.0 L ha⁻¹) plus the control treatment (without application). Harvest anticipation, physiological seed quality and control of plant regrowth were investigated. The results allowed to infer that paraquat allows the anticipation of the

harvest in up to 14 days and when applied in doses of up to 2.0 L ha⁻¹ it does not harm the germination of the seeds. However, paraquat has no control over the sprouting of sorghum plants. Regarding glyphosate, it was found that this product controls the sprouting of sorghum, regardless of the dose used, and allows for the anticipation of the harvest by up to 12 days, but affects the germination of the seeds.

Experiment 3 - Analysis of paraquat and glyphosate residue in grain sorghum grains obtained in Experiment 2. For the paraquat herbicide, the samples were evaluated on HPLC-UV and the data were analyzed using the MCR technique (Multivariate Curve Resolution). Complementing this analysis, the herbicide residue was quantified by means of liquid chromatography coupled with mass spectrometry with a detection limit of 0.02 mg kg⁻¹ and 0.01 mg kg⁻¹ for paraquat and glyphosate, respectively. Paraquat and glyphosate residue was detected in the grain samples, although glyphosate residue levels were below the Maximum Residue Limit standards established by Anvisa (below 10 mg kg⁻¹). However, the herbicide paraquat when applied in doses above 1 L ha⁻¹ in grain sorghum resulted in contamination above the limit established by Anvisa, 1.0 mg kg⁻¹. It is concluded that, in the pre-harvest desiccation of sorghum biomass, the herbicides glyphosate, paraquat, mixture paraquat + diuron and ammonium-glufosinate reduce the humidity of leaves and panicles, however only glyphosate reduces moisture in the stem. In the pre-harvest desiccation of graniferous sorghum, paraquat allows the anticipation of the harvest by up to 14 days and when applied in doses up to 2.0 L ha⁻¹, it does not harm the germination of the seeds. In addition, paraquat, as a contact herbicide, has no control over regrowth. Glyphosate, as a systemic herbicide, exerts efficient control of sorghum regrowth in any dose used, and allows the harvest to be anticipated by up to 12 days. The contamination caused by the application of 0.5 L ha⁻¹ of paraquat in grain sorghum is within the maximum residue limit established by Anvisa. Glyphosate is the product that offers the lowest risk of contamination of the grain when used in pre-harvest aiming at desiccation and, even in high doses such as 1,440 g a.ha.ha⁻¹, it leaves residue below the maximum limit established by Anvisa.

Keywords: *Sorghum bicolor*. Glyphosate. Paraquat.

SUMÁRIO

Introdução geral	10
Referências bibliográficas	12
CAPÍTULO I: Dessecação pré-colheita em sorgo biomassa com herbicidas	14
Resumo	14
Abstract	14
Introdução	15
Material e métodos	17
Resultados e Discussão	20
Conclusões	30
Agradecimentos.....	30
Referências bibliográficas	30
CAPÍTULO II: Dessecação pré-colheita em sorgo granífero: qualidade fisiológica das sementes e efeito sobre a rebrota	33
Resumo.....	33
Abstract	33
Introdução	34
Material e métodos	36
Resultados e Discussão	39
Conclusões	51
Agradecimentos.....	51
Referências bibliográficas	51
CAPÍTULO III: Análise de resíduo dos herbicidas glyphosate e paraquat em grãos de sorgo granífero após a dessecação pré-colheita	54
Resumo.....	54
Abstract	54
Introdução	55
Material e Métodos	62
Resultados e Discussão	68
Conclusões	76
Agradecimentos.....	76
Referências bibliográficas	77
Considerações finais.....	83

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é destaque no agronegócio mundial, com produção de grãos e fibra consolidada, além da reconhecida cadeia produtiva de etanol de cana-de-açúcar. No presente ano, colheu safra recorde de 250 milhões de toneladas de grãos (Conab, 2020). Esse sucesso deve-se aos investimentos em pesquisa e tecnologia na produção agrícola e, também, às condições edafoclimáticas privilegiadas que permitem que o Brasil seja um dos poucos países no mundo a obter duas safras de milho no mesmo ano (Embrapa, 2019). Entretanto, para que este cenário promissor se mantenha, é necessário otimizar as operações agrícolas e utilizar culturas que se adaptem às condições limitantes do plantio de segunda safra, que frequentemente lida com baixa disponibilidade de chuvas.

Neste contexto, o sorgo tem adquirido cada vez mais importância, pois é uma planta rústica, adaptada às condições de baixa disponibilidade hídrica (Assefa et al., 2010; Hadebe et al., 2017). Existem diferentes tipos de sorgo como o sacarino que se destina à produção de etanol; forrageiro para alimentação animal e o sorgo vassoura que tem finalidade artesanal. Além destes, o sorgo biomassa têm se destacado na cogeração de energia elétrica, pois apresenta alta produtividade de matéria seca, estimada em 40 t ha^{-1} , em um ciclo de seis meses, quando a planta atinge até seis metros de altura (May et al., 2014).

O sorgo biomassa geralmente é plantado de outubro a novembro e colhido março a abril. Assim, a cultura complementa a oferta de matéria-prima no período de entressafra da cana-de-açúcar, quando há baixa disponibilidade de bagaço de cana para queima e geração de energia nas usinas. Contudo, para otimizar a operação de colheita e propiciar material com alto rendimento energético, é necessário que a umidade das plantas no momento da colheita esteja em torno de 50% visando maior eficiência da queima nas caldeiras (May et al., 2014). Entretanto, este padrão é muito difícil de ser alcançado porque a demanda na entressafra requer maior agilidade e; devido à logística, nem sempre existe espaço nos pátios das usinas para aguardar a secagem natural das plantas. Por isso, a aplicação de herbicidas dessecantes em pré-colheita pode ser uma estratégia promissora para resolver estes gargalos do setor.

Dentre os benefícios da dessecação com herbicidas, destaca-se a antecipação da colheita, melhor planejamento agrícola e maior eficiência das máquinas. Essa

técnica já é consolidada para as culturas da soja e do feijão e têm sido utilizada de forma arbitrária na cultura do sorgo granífero. Neste último caso, o objetivo também tem sido a eliminação da rebrota, visto que a cultura do sorgo granífero é utilizada em sucessão à soja e ao milho, em cultivos marginais que requerem ainda mais rapidez nas operações no campo.

Contudo, a aplicação de herbicidas em pré-colheita pode prejudicar a qualidade fisiológica das sementes. Diversos trabalhos na literatura alertaram para este cuidado nas culturas da soja (Jaskulski & Jaskulski, 2014), arroz (He et al., 2015), feijão (Pereira et al., 2015) e trigo (Goffnett et al., 2016). No caso do sorgo granífero, a preocupação é ainda maior porque os grãos estão expostos na panícula e não há produtos registrados para esta finalidade. Assim, pesquisas nesta área podem sinalizar quais produtos seriam potencialmente mais adequados e também fornecer informações importantes aos produtores que têm utilizado a dessecação pré-colheita de forma arbitrária.

Outra questão que tem sido discutida é quando o sorgo granífero é colhido para matéria-prima na agroindústria, se existe risco de contaminação com resíduo dos herbicidas aplicados (Lima et al., 2018; Xu et al., 2019). A cultura é muito usada na alimentação animal como ração ou silagem (de grãos secos ou úmidos), pois apresenta valor nutricional semelhante ao milho, com a vantagem de menor custo de produção (McCuistion et al., 2019; Salla, 2018). Além disso, é amplamente consumido pela população na África como fonte de fibra alimentar (Morais et al. 2017; Adebo, 2020). Devido ao alto valor nutricional, com compostos bioativos, e por se tratar de um cereal sem glúten, o sorgo granífero tem ganhado espaço no setor de alimentos em países como os Estados Unidos, para fabricação de farinha, mingaus, pães, cuscuz, bolos, biscoitos e massas, snacks, barras de cereais, tortilhas, entre outros (Alavi et al., 2019).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a dessecação em pré-colheita com herbicidas no sorgo biomassa visando remoção da umidade e; no sorgo granífero, para antecipar a colheita e eliminar a rebrota, considerando o efeito sobre a qualidade fisiológica das sementes e o risco de contaminação dos grãos com resíduos dos produtos aplicados.

REFERÊNCIAS

ADEBO, O. A. African Sorghum-Based Fermented Foods: Past, Current and Future Prospects. **Nutrients**, v. 12, n. 4, p. 1111, 2020.

ALAVI, S., RUAN, S., ADAPA, S. S., JOSEPH, M., LINDSHIELD, B., CHILUKURI, S. Use of Grain Sorghum in Extruded Products Developed for Gluten-free and Food Aid Applications. **Sorghum: A State of the Art and Future Perspectives**, v. 58, p. 425-440, 2019.

ASSEFA, Y., STAGGENBORG, S. A., PRASAD, V. P. Grain sorghum water requirement and responses to drought stress: A review. **Crop Management**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2010.

Companhia Nacional de Abastecimento – **Conab**. Levantamento de grãos confirma produção acima de 250 milhões de toneladas na safra 2019/2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3371-levantamento-de-graos-confirma-producao-acima-de-250-milhoes-de-toneladas-na-safra-2019-2020>. Acesso: 20 jul. 2020.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – **Embrapa**. Trajetória da agricultura brasileira. Disponível em: <https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>. Acesso: 20 jul. 2020.

GOFFNETT, A. M., SPRAGUE, C. L., MENDOZA, F., & CICHY, K. A. Preharvest herbicide treatments affect black bean desiccation, yield, and canned bean color. **Crop Science**, v. 56, n. 4, p. 1962-1969, 2016.

HADEBE, S. T., MODI, A. T., MABHAUDHI, T. Drought tolerance and water use of cereal crops: A focus on sorghum as a food security crop in sub-Saharan Africa. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 203, n. 3, p. 177-191, 2017.

HE, Y. Q., CHENG, J. P., LIU, L. F., LI, X. D., YANG, B., ZHANG, H. S., WANG, Z. F. Effects of pre-harvest chemical application on rice desiccation and seed quality. **Journal of Zhejiang University-Science B**, v. 16, n. 10, p. 813-823, 2015.

JASKULSKI, D., & JASKULSKA, I. The effect of pre-harvest glyphosate application on grain quality and volunteer winter wheat. **Romanian Agricultural Research**, v. 31, p. 283-289, 2014.

LIMA, T. L., NICOLETTI, M. A., MUNHOZ, C., DE ABREU, G. R., MAGALHÃES, J. Z., RICCI, E. L. R., ...FUKUSHIMA, A. R. Determination of paraquat in several commercially available types of rice. **Food and Nutrition Sciences**, v. 9, n. 12, p. 1368, 2018.

MAY, A. **Sorgo biomassa é ótima opção para geração de energia**. Embrapa, 2014. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2246665/sorgo->

biomassa-e-otima-opcao-para-geracao-de-energia#:~:text=e%20seus%20tipos-,O%20sorgo%20%C3%A9%20uma%20planta%20origin%C3%A1ria%20da%20%C3%81frica.,produto%20principal%20%C3%A9%20o%20gr%C3%A3o. Acesso: 20 jul. 2020.

MCCUISTION, K. C., SELLE, P. H., LIU, S. Y., GOODBAND, R. D. Sorghum as a Feed Grain for Animal Production. In: **Sorghum and Millets**. AACC International Press, 355-391, 2019.

MORAIS CARDOSO, L., PINHEIRO, S. S., MARTINO, H. S. D., PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 57, n. 2, p. 372-390, 2017.

PEREIRA, T., COELHO, C. M. M., SOBIECKI, M., SOUZA, C. A. Physiological quality of soybean seeds depending on the preharvest desiccation. **Planta Daninha**, v. 33, n. 3, p. 441-450, 2015.

SALLA, P. H. H. Eficiência produtiva e econômica de cultivos de milho e sorgo em sucessão para produção de silagem. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Viçosa, 2018.

XU, J., SMITH, S., SMITH, G., WANG, W., LI, Y. Glyphosate contamination in grains and foods: An overview. **Food Control**, v. 106, p. 106710, 2019.

CAPÍTULO I: Dessecação pré-colheita em sorgo biomassa com herbicidas

Resumo - O teor de umidade da matéria-prima influencia o rendimento energético do sorgo biomassa durante o processo de queima nas usinas para cogeração de energia elétrica. Assim, a dessecação pré-colheita pode ser uma alternativa para acelerar a secagem das plantas. Objetivou-se avaliar o efeito de doses de dessecantes na perda de umidade e no poder calorífico do sorgo biomassa. Para isto, foi conduzido experimento em campo utilizando delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial 5 x 4, com quatro repetições, sendo avaliados quatro herbicidas: glyphosate (1,92 kg i.a. ha⁻¹ e 3,84 Kg i.a. ha⁻¹), paraquat (0,4 Kg i.a. ha⁻¹), mistura comercial paraquat + diuron (0,6 + 0,3 Kg i.a. ha⁻¹), amônio-glufosinato (0,8 Kg i.a. ha⁻¹) mais o controle em quatro épocas de colheita após a aplicação (7, 14, 21 e 28 dias). Avaliou-se o número de folhas, teores de umidade das folhas, panículas e colmos, teor de umidade da planta inteira triturada e poder calorífico superior. Todos os herbicidas reduziram a umidade das folhas e da panícula. Contudo, apenas as duas doses de glyphosate reduziram a umidade do colmo devido à ação sistêmica do produto. A dessecação pré-colheita não afeta o poder calorífico da cultura. O herbicida glyphosate proporciona melhor dessecação no sorgo biomassa.

Palavras-chave: *Sorghum bicolor*, glyphosate, paraquat, diuron, amônio-glufosinato.

Pre-harvest desiccation in biomass sorghum with herbicides

Abstract - The moisture content of the raw material influences the energy yield of sorghum biomass during the burning process in the plants for cogeneration of electricity. Thus, pre-harvest desiccation can be an alternative to accelerate the drying of plants. The objective was to evaluate the effect of doses of desiccants on moisture loss and on the calorific value of sorghum biomass. For this, a field experiment was conducted using a randomized block design, in a 5 x 4 factorial scheme, with four replications, with four herbicides being evaluated: glyphosate (1.92 kg ia ha⁻¹ and 3.84 kg ia ha⁻¹), paraquat (0.4 Kg ia ha⁻¹), commercial mixture paraquat + diuron (0.6 + 0.3 Kg ia ha⁻¹), ammonium-glufosinate (0.8 Kg ia ha⁻¹) plus control in four harvest times after application (7, 14, 21 and 28 days). The number of

leaves, leaf moisture content, panicles and stems, moisture content of the whole crushed plant and higher calorific value were evaluated. All herbicides reduced leaf and panicle moisture. However, only the two doses of glyphosate reduced stem moisture due to the systemic action of the product. Pre-harvest desiccation does not affect the calorific value of the crop. The glyphosate herbicide provides better desiccation in sorghum biomass.

Keywords: *Sorghum bicolor*, glyphosate, paraquat, diuron, ammonium glufosinate.

Introdução

A demanda por combustíveis renováveis aumentou o interesse em culturas dedicadas à produção de biocombustíveis e obtenção de etanol de segunda geração (Alvim et al., 2014). Isso também contribuiu para a expansão do mercado de cogeração de energia, resultante da queima da biomassa para produção de eletricidade. Para suprir esta demanda mundial, a produção de biomassa deve ser consistente, contínua e com matéria-prima de qualidade (Alonso et al., 2017). Dessa forma, tem sido utilizada a biomassa lignocelulósica proveniente de várias fontes, como resíduos de lavoura, bagaço de cana e palha de milho, além de árvores e gramíneas (Guerriero et al., 2016). Neste contexto, a produção de sorgo biomassa é capaz de ampliar a cogeração e venda de energia elétrica pelo setor sucroenergético (Liu et al., 2017).

O sorgo biomassa possui elevado teor de fibras, que pode ser explorado em larga escala e adapta-se a diversas condições de clima e solo. Além disso, o ciclo curto de produção (seis meses) e a menor exigência em água do que a cana-de-açúcar e o milho favorecem o sorgo, em termos de eficiência energética (Galina et al., 2018). No entanto, a umidade é um dos fatores que mais influencia o rendimento energético da cultura. Materiais colhidos com umidade acima de 70% reduzem o rendimento industrial devido à energia dispendida para evaporação da água durante a queima nas caldeiras (Colauzzi et al., 2018).

Deste modo, os produtores aguardam a secagem natural das plantas no campo até valores próximos a 60% e, de acordo com as condições climáticas e a cultivar, essa queda de umidade pode demorar mais de 40 dias após o pleno florescimento

(May et al. (2015)). Esse tempo de esperar pode causar a redução do rendimento energético em termos de poder calorífico e aumenta os riscos de perdas ocasionadas por pássaros, acamamento, quebra de plantas e doenças (Teixeira, 2017).

Diante disso, a dessecação pré-colheita poderia solucionar esse problema. A técnica consiste na aplicação de herbicidas para promover rapidamente a secagem de todas as partes verdes das plantas, visando à antecipação da colheita (Parreira et al., 2015). O procedimento facilita o trabalho das colhedoras e pode diminuir as perdas decorrentes da exposição das plantas aos fatores bióticos e abióticos no campo. Adicionalmente, pode contribuir para que o material colhido tenha maior qualidade para cogeração de energia devido à redução da umidade.

Dentre os herbicidas dessecantes, o paraquat tem sido amplamente utilizado para dessecação em pré-colheita de diversas culturas, e é classificado como herbicida de contato. Este herbicida possui a capacidade de captar elétrons provenientes da fotossíntese e formar radicais livres, e em poucas horas após a sua aplicação, na presença de luz, promove severas lesões em tecidos fotossinteticamente ativos. Já o Gramocil[®], que é um produto comercial com a mistura de paraquat e diuron, é capaz de translocar um pouco na planta em razão da inibição do fluxo de elétrons do fotossistema II para o fotossistema I e, portanto, com maior efeito de profundidade (Sherwani et al., 2015).

Outro produto de contato utilizado é o Finale[®] (amônio-glufosinato), que inibe a síntese de glutamina sintetase, causando acúmulo de amônio, destruição das células e inibição da fotossíntese. Enquanto que o glyphosate que é o herbicida sistêmico mais consolidado no mercado e atua inibindo a ação da enzima 5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase (EPSPs) na rota de síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, que são precursores de produtos como lignina, flavonóides e ácidos benzóicos (Sherwani et al., 2015).

Diversos trabalhos já demonstraram a eficiência da dessecação pré-colheita em soja (Pinto et al., 2016), feijão (Silva et al., 2017), arroz (He et al., 2015), canola (Zhang & Van Vekdhuizen, 2016), e trigo (Krenchinsk et al., 2017). No entanto, a problemática abordada na literatura é a antecipação da colheita visando à qualidade das sementes. São escassos os registros de pesquisas que tenham avaliado a aplicação de herbicidas na pré-colheita para reduzir a umidade da biomassa e não existem trabalhos publicados que tenham feito a avaliação de dessecantes em sorgo biomassa a campo (Costa et al., 2018; May et al., 2016). Nesse sentido, objetivou-se avaliar a

perda de umidade do sorgo biomassa após a aplicação de herbicidas em pré-colheita e o efeito sobre o poder calorífico superior.

Material e métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental Diogo Alves de Melo, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, localizado no município de Viçosa-MG, durante os meses de janeiro a junho de 2017. As condições ambientais durante o período experimental estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Médias mensais de temperatura e umidade relativa do ar (UR) e totais mensais de precipitação (PREC), durante o período experimental, em Viçosa/MG, 2017.

Período (ano 2017)	Temperaturas médias (°C)			UR	PREC
	Máx	Média	Min	(%)	(mm)
16 a 31 janeiro	34,4	23,1	16,5	74,47	21,8
1 a 28 fevereiro	34,4	25,7	17	78,46	96,5
1 a 31 março	32,5	23,1	13,7	78,83	80,9
1 a 30 abril	31,5	21,75	12	75,1	37
1 a 31 maio	28,4	19,1	9,8	82,19	47,9
1 a 8 junho	29,6	20,55	11,5	79,5	0

Fonte: Boletim Metereológico/ UFV, 2017.

O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, em esquema fatorial em esquema fatorial 6 x 4, com quatro repetições, sendo avaliados 4 dessecantes (glyphosate em duas doses diferentes, paraquat, mistura comercial paraquat + diuron e amônio-glufosinato) mais o tratamento controle (sem aplicação) avaliados em quatro épocas após a aplicação (7, 14, 21 e 28 dias). As parcelas experimentais foram constituídas de quatro linhas de 6 m lineares cada, espaçadas em 0,70 m entre si. A área útil utilizada para as avaliações foi composta das duas linhas centrais da parcela, eliminando 1,0 m de cada extremidade.

O preparo da área experimental consistiu de uma aração seguida de duas gradagens. A semeadura mecânica foi realizada no dia 16/01/2017, utilizando a regulagem com 12 sementes/metro linear e espaçamento de 0,7 m entre fileiras,

numa área plana de 924 m² (42 x 22 m). Foram utilizadas sementes de sorgo biomassa BRS 716, disponibilizadas pela Embrapa Milho e Sorgo. No plantio, aplicou-se 300 Kg ha⁻¹ da formulação N-P-K 08:28:16 e aos 30 dias após o plantio, realizou-se a adubação de cobertura com 200 Kg ha de ureia (44% de N). As plantas daninhas dicotiledôneas foram controladas com atrazine, na dose 1,5 Lha⁻¹, aplicado 15 dias após o plantio e, para o controle das plantas daninhas monocotiledôneas, realizou-se uma capina manual.

A aplicação dos herbicidas para dessecação química do sorgo foi realizada no dia 11/05/2017, aos 85 dias após a semeadura, no estágio fenológico de grãos pastosos. Cada parcela foi constituída de 4 linhas de 6 m comprimento, sendo considerado como área útil as 2 linhas centrais, descartando-se 1,0 m em cada extremidade. Os tratamentos herbicidas aplicados às parcelas e suas respectivas doses foram: glyphosate 4 L ha⁻¹ (1,92 kg i.a. ha⁻¹ ou 1,44 Kg e.a. ha⁻¹) e 8 Lha⁻¹ (3,84 Kg i.a. ha⁻¹ ou 2,88 Kg e.a. ha⁻¹), paraquat 2 L ha⁻¹ (0,4 Kg i.a. ha⁻¹), mistura comercial paraquat + diuron 3 Lha⁻¹ (0,6 + 0,3 Kg i.a. ha⁻¹), amônio-glufosinato (0,8 Kg i.a. ha⁻¹) mais o controle (sem aplicação).

A aplicação foi feita com barra acoplada ao trator (quatro pontas TT 110015 jato plano) adaptada para atingir a altura de 5 m (Figura 1A). A velocidade de aplicação foi 3 km h⁻¹; vazão da ponta: 0,69 L min⁻¹; pressão: 4 bar e volume de calda: 172,5 L ha⁻¹. Havia um corredor entre as parcelas para trânsito do trator com o pulverizador e para evitar deriva que pudesse atingir as parcelas vizinhas (Figura 1B). A fim de caracterizar as plantas, no dia anterior à aplicação foi feita uma amostragem de plantas na área total.

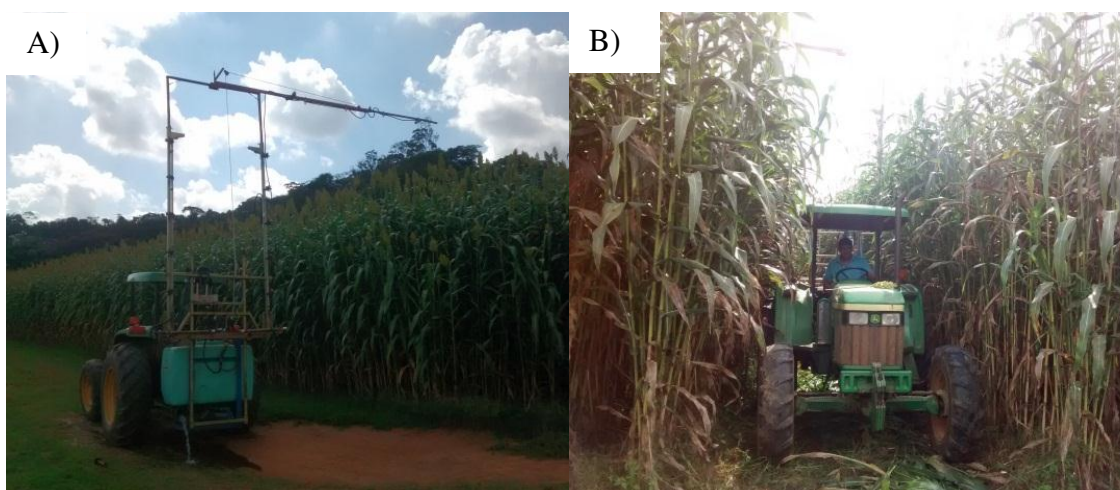


Figura 1. A) Trator com barra adaptada para a aplicação de herbicidas dessecantes em sorgo biomassa **B)** Corredor central para trânsito do trator e aplicação dos dessecantes.

Para as avaliações fitotécnicas, foram utilizadas as plantas colhidas em 1 m da área útil da parcela, sendo que a primeira colheita foi realizada antes da dessecação (para determinar a umidade inicial) e após a dessecação a cada 7 dias foram repetidas as avaliações, totalizando 5 colheitas. Logo, a última colheita foi realizada no dia 8/06/2016, aos 28 dias após a dessecação. As plantas colhidas foram divididas em duas subamostras, sendo metade para fazer as avaliações individuais das partes das plantas (peso da matéria fresca do colmo, das folhas e da panícula separados) e número de folhas por planta. Após a pesagem da matéria fresca as amostras foram levadas para a estufa a 65°C até que atingissem massa constante para determinação da massa matéria seca e posterior calculo o teor de umidade, por parte da planta. A outra metade da subamostra foi pesada, triturada e 200 g de matéria fresca foram colocados para secar em estufa para determinar o teor de umidade da amostra.

Os dados obtidos a partir da secagem em estufa foram usados na equação para determinar o teor de umidade (TU):

$TU = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$, onde m_1 é a massa inicial da amostra e m_2 é a massa final após passar pela estufa.

Após a determinação do teor de umidade das amostras, procedeu-se à moagem das mesmas para a redução do tamanho das partículas e padronização da superfície específica. O moinho utilizado foi do tipo “Willye” cujas peneiras tinham 1 mm de crivo. Posteriormente as amostras foram acondicionadas em embalagens de papel tipo kraft, devidamente identificadas e armazenadas.

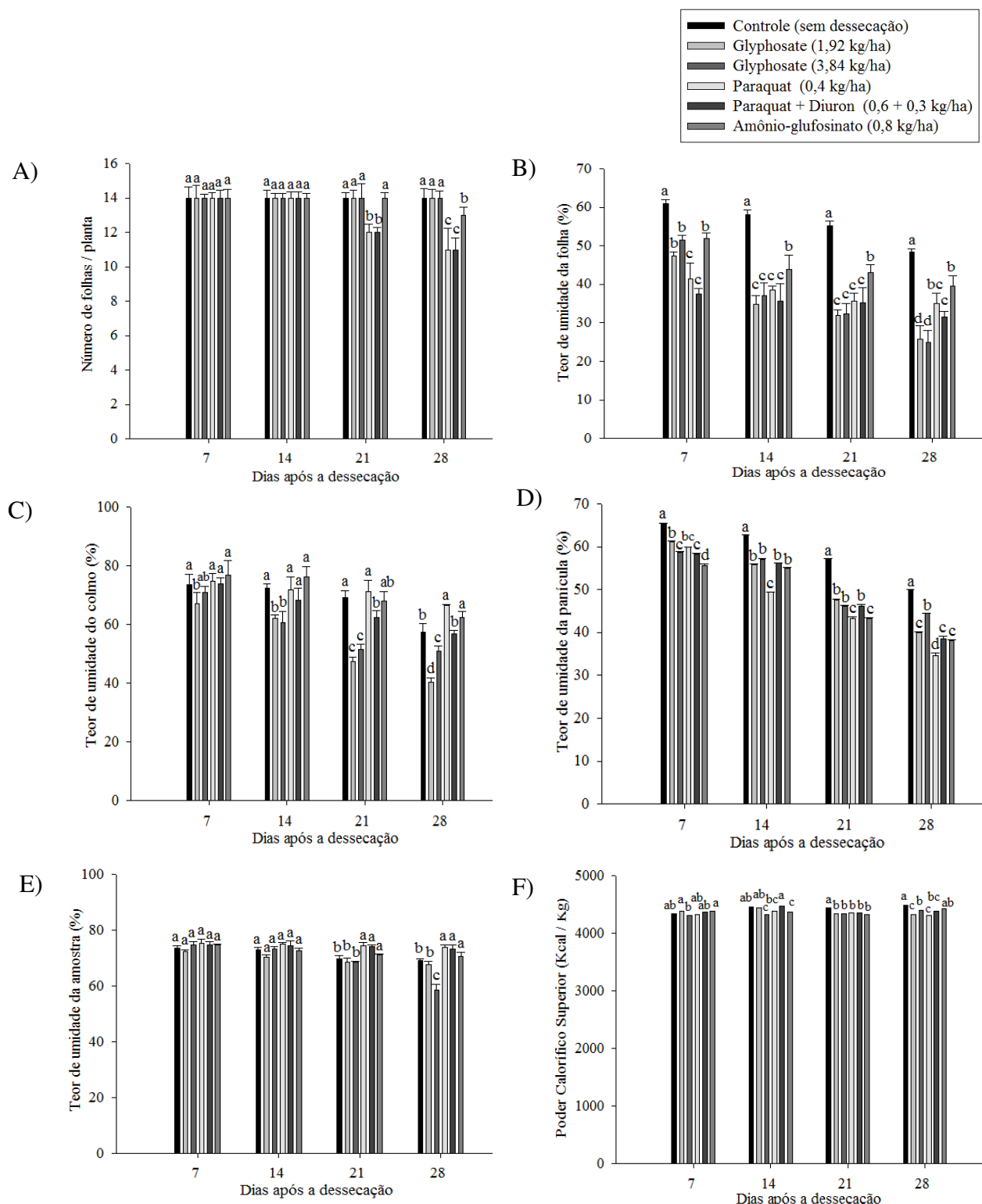
As análises para determinação do PCS das amostras foram realizadas no laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. As amostras devidamente secas e moídas foram classificadas em peneiras, com malhas de 40 e 60 Mesh. A fração entre 40 e 60 Mesh foi utilizada para a análise imediata, segundo a norma ABNT NBR8112/86 (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 1986). A determinação do PCS de cada amostra foi dada pela combustão de 1g do material em bomba calorimétrica e o PCS foi quantificado em Kcal/Kg.

Os dados foram analisados por meio de análise de variância e regressão. Para comparar as médias dos herbicidas utilizou-se o teste de Tukey, adotando-se 5% de probabilidade. Para o fator quantitativo os modelos foram escolhidos na significância dos coeficientes de regressão utilizando-se o teste de “t” no coeficiente de determinação $R^2 = SQ_{\text{Regressão}} / SQ_{\text{Tratamento}}$) e no fenômeno biológico.

Resultados e Discussão

Na avaliação inicial, antes da dessecação, o sorgo biomassa apresentava em média 4 m de altura, 15 folhas por planta, teor de umidade da amostra (composta por folhas, colmo e panícula) de 74,22 % (Figura 3D) e poder calorífico superior de 4390 Kcal Kg⁻¹. (May et al. (2015) descreveram a umidade de 75% das plantas de sorgo biomassa no estágio de desenvolvimento da emissão da panícula e ressaltaram que nesta fase a produtividade da lavoura já está definida.

Até 14 dias após a dessecação (DAD) não houve diferença significativa entre as plantas para o número de folhas após a aplicação dos herbicidas (Figura 2A). Aos 21 DAD as plantas que foram dessecadas com paraquat e mistura paraquat + diuron apresentaram desfolha. Na última avaliação (28 DAD) as plantas que receberam aplicação de amônio-glufosinato possuíam em média 13 folhas e as plantas dessecadas com paraquat e mistura paraquat + diuron haviam perdido em média três folhas por planta. Como as folhas também compõem a matéria-prima para a queima e produção de energia, a desfolha é considerada indesejável. Assim, após a aplicação dos herbicidas de contato, que agem rapidamente após a dessecação, o manejo mais adequado seria colher até 14 dias após a aplicação.



Médias iguais entre herbicidas dentro de cada dose não difere entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Figura 2. (A) Número de folhas, (B) Teor de umidade das folhas (%), (C) Teor de umidade do colmo (%), (D) Teor de umidade da panícula (%), (E) Teor de umidade da amostra (%) e (F) Poder Calorífico Superior (Kcal/Kg) das plantas de sorgo biomassa aos 7, 14, 21 e 28 dias após a dessecação pré-colheita com glyphosate (1,92

kg i.a. ha⁻¹ e 3,84 kg i.a. ha⁻¹), paraquat, mistura comercial paraquat + diuron, amônio-glufosinato e o controle (sem aplicação).

Aos 7 DAA o controle (sem aplicação) apresentava teor de umidade das folhas (TUF) acima de 60%, enquanto nas plantas que foram dessecadas com as duas doses de glyphosate e amônio-glufosinato a umidade era em torno de 50%, não havendo diferença significativa entre esses três tratamentos (Figura 2B). O menor TUF foi observado após aplicação de paraquat e mistura paraquat + diuron, aproximadamente 40%, estatisticamente iguais. Assim também o TUC foi menor após a aplicação desses herbicidas e para os demais tratamentos foi superior a 70% de umidade. O teor de umidade da panícula (TUP) nesta avaliação foi superior para o controle (Figura 2D).

O decréscimo rápido da umidade principalmente das folhas na primeira semana após a dessecação com herbicidas de contato pode ser explicada pelo modo de ação e tipo de translocação desses compostos. Herbicidas formulados a base de paraquat, como o Gramocil[®] (paraquat + diuron) e o Gramoxone[®] após inibirem o fluxo de elétrons se acoplando no Fotossistema I, se transformam e produzem radicais livres, que promovem rapidamente a destruição dos lipídeos presentes nas membranas das organelas e também da membrana celular (plasmalema) (Sherwani et al., 2015).

Decorrente disso, e juntamente com a pouquíssima translocação desses herbicidas, os sintomas de injúrias surgem muito rapidamente. O herbicida amônio-glufosinato também apresenta pouca translocação e por isso requer boa cobertura foliar. Foloni et al. (2011) verificaram que o teor de água do dossel vegetal da mamona diminui de 79% para 61% após a aplicação de 1,2 kg i.a. ha⁻¹ de paraquat aos 30 dias após a aplicação, em comparação com o tratamento sem herbicida. O amônio-glufosinato foi estudado por Pizolotto (2017) na dessecação pré-colheita de canola e foi considerado eficiente.

Aos 14 DAD, o TUF foi aproximadamente 35% após a aplicação dos dessecantes glyphosate nas duas doses, paraquat e mistura paraquat + diuron, sendo estes estatisticamente iguais. No tratamento controle verificou-se umidade acima de 60% e para a aplicação de amônio-glufosinato, acima de 40%. O TUC após a aplicação de glyphosate nas duas doses foi inferior aos demais tratamentos, em torno de 60% (Figura 2C). O TUP foi inferior ao controle para todos os tratamentos com

herbicida sendo que não houve diferença significativa entre os tratamentos nas duas doses de glyphosate, mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato e; o menor TUP ocorreu após a aplicação de paraquat, em torno de 50%.

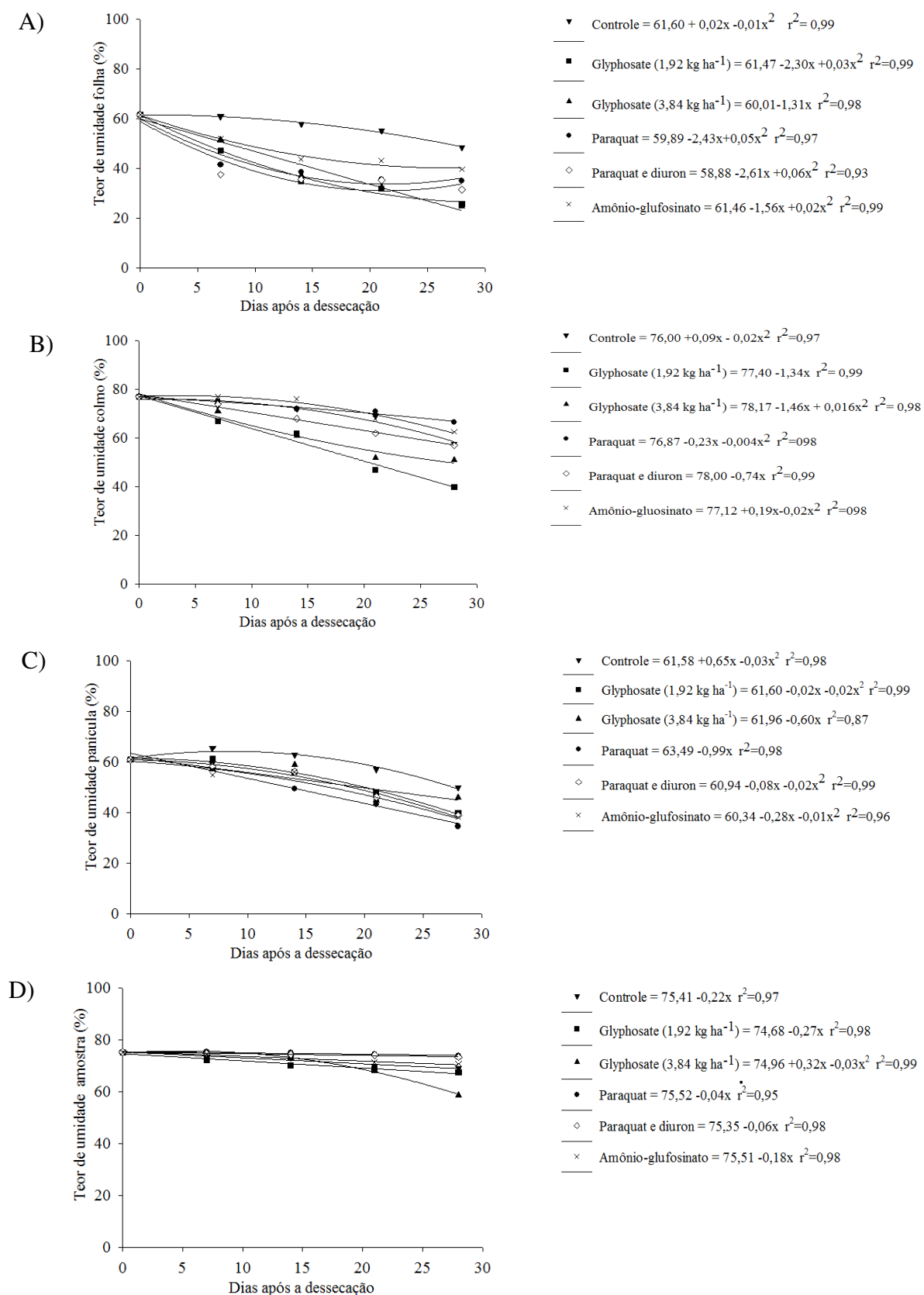


Figura 3. (A) Teor de umidade das folhas (%), (B) Teor de umidade do colmo (%), (C) Teor de umidade da panícula (%) e (D) Teor de umidade da amostra (%) das plantas de sorgo biomassa antes da aplicação (dia 0) e aos 7, 14, 21 e 28 dias após a

dessecação pré-colheita com glyphosate ($1,92 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$ e $3,84 \text{ Kg i.a. ha}^{-1}$), paraquat, mistura comercial paraquat + diuron, amônio-glufosinato e o controle (sem aplicação).

É importante destacar que a partir da avaliação aos 14 DAA foram observados os efeitos mais notórios de perda de umidade nas folhas, nos colmos e nas panículas das plantas (Figura 3). Devido à ação sistêmica, a absorção do glyphosate pelas plantas é lenta, sendo translocado via floema até as regiões meristemáticas. Ocorre a inibição na biossíntese de proteínas, antocianina e lignina. Além disso, a expansão celular, a dominância apical e muitos outros processos regulatórios são afetados por causa da interrupção da síntese de triptofano, que é precursor do hormônio ácido indolacético. Os sintomas incluem amarelecimento das folhas e meristemas, que progride para necrose e morte em dias ou semanas. As plantas tratadas morrem lentamente de 7 a 14 dias após aplicação (Sherwani et al., 2015).

Aos 21 DAD, o TUF permaneceu com a umidade semelhante a da avaliação na semana anterior, com a mesma discrepância entre os tratamentos, sendo a maior umidade demonstrada pelo controle, em torno de 55% (Figura 3A). O TUC reduziu de 60% para aproximadamente 50% nas plantas que receberam aplicação de glyphosate nas duas doses, sendo estas estatisticamente iguais (Figura 2C). O TUP foi superior no tratamento controle enquanto a aplicação dos herbicidas mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato proporcionou menor TUP. De acordo com Moura et al. (2015) o teor de umidade da matéria-prima para queima no momento da colheita deve estar próximo a 50%. Nesse sentido, esse seria o momento ideal para a colheita porque todos os herbicidas, com exceção do glyphosate, expressaram o máximo potencial de dessecação (Figura 3) e, apesar da alta umidade do colmo nas plantas que receberam aplicação dos herbicidas de contato, a desfolha reduz a quantidade de matéria-prima para a queima.

Aos 28 DAD, o TUF nas plantas sem aplicação de dessecantes foi superior, em torno de 50% enquanto a aplicação das duas doses de glyphosate contribui para o menor TUF, aproximadamente 25% (Figura 2B). O TUC apresentou o menor valor, em média 40%, com a aplicação da menor dose de glyphosate. O uso de paraquat e amônio-glufosinato resultou em plantas com maior TUC, aproximadamente 60% (Figura 3B). O TUP apresentou índices maiores na ausência da aplicação de

herbicidas, em torno de 50%. Por outro lado, a aplicação de glyphosate na menor dose, mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato demonstraram TUP próximos a 40%, não havendo diferença estatística entre estes dessecantes (Figura 2D).

Os resultados corroboram os encontrados por May et al. (2016) que avaliaram a aplicação de quatro doses do glyphosate (0, 720, 1.440, 2.160 e 2.880 g i.a. ha⁻¹) no sorgo biomassa em casa de vegetação após 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação. Verificaram que o dessecante foi eficiente em reduzir a umidade nas folhas independente da dose e que a partir de 2,16 g i.a. ha⁻¹ do produto ocorre redução da biomassa fresca do colmo. Contudo, os autores consideraram que o glyphosate não foi eficaz porque em comparação com o controle a redução da umidade do colmo até 28 dias foi baixa. Entretanto, como o experimento foi conduzido em condições controladas isso pode ter limitado a ação do produto, visto que em condições de campo, como realizado no presente estudo, a ação do produto foi mais rápida.

Até 14 DAD o teor de umidade da amostra (TUA) composta por folha, colmo e panícula estava acima de 70%, estatisticamente igual para todos os tratamentos, incluindo o controle (sem aplicação) (Figura 2E). Aos 21 DAD houve redução no TUA nas plantas que foram dessecadas com glyphosate nas duas doses e no controle. Aos 28 DAD o tratamento com a maior dose de glyphosate demonstrou maior perda de umidade, apresentando em torno de 60% no TUA. As plantas que receberam aplicação de paraquat, mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato permaneceram com TUA acima de 70%, não havendo diferença estatística entre esses herbicidas. O tratamento com a menor dose de glyphosate não distinguiu do controle e os TUA apresentados foram em torno de 68%.

Oliveira (2016) avaliou a secagem do sorgo biomassa no campo de forma natural (sem aplicação de dessecantes) e relatou que a porcentagem de umidade variou de 81% aos 95 dias após a semeadura (DAS), 78% aos 125 DAS e 62% aos 162 DAS. Considerando que a dessecação no presente estudo foi feita aos 85 DAS, na avaliação feita aos 28 DAD e, portanto, aos 113 DAS, o tratamento com a maior dose de glyphosate (3,84 Kg i.a. ha⁻¹) resultou em plantas com aproximadamente 60% de umidade, inferindo-se, portanto que a dessecação com glyphosate pode antecipar a colheita do sorgo biomassa. Ainda que o controle neste trabalho tenha apresentado em torno de 68% de umidade aos 113 DAS, a espera no campo para reduzir a umidade até 60% pode comprometer a qualidade da matéria-prima se

houver chuva, se as plantas forem danificadas pelo ataque de pragas e patógenos, dentre outros riscos.

Ressalta-se ainda que a eficiência dos produtos pode ter sido prejudicada porque houve acamamento das plantas no oitavo dia após a dessecação devido à chuva e ventos fortes na área experimental. Assim, a sobreposição das plantas pode ter influenciado a perda de umidade, dificultando o processo de secagem. O acamamento de plantas de sorgo é um problema recorrente descrito por outros autores (Silva et al., 2016; Oliveira, 2016). Logo, a colheita antecipada pode evitar que isso ocorra pela menor exposição aos fatores climáticos.

O poder calorífico superior (PCS) no sorgo biomassa sem dessecação foi maior em todas as avaliações sendo que até 14 DAD não houve diferença significativa entre o controle e as plantas que receberam aplicação de glyphosate na menor dose e a mistura paraquat + diuron. Aos 21 DAD não houve diferença significativa entre o efeito no PCS do sorgo biomassa que apresentou PCS em média de 4370 kcal/kg enquanto as plantas que não foram dessecadas estavam com 4420 kcal/kg (Figura 2F). Aos 28 DAD as plantas do tratamento controle apresentaram PCS de 4486 kcal/kg, não havendo diferença estatística entre a aplicação de amônio-glufosinato.

Os valores mais baixos de PCS, em média 4320 kcal/kg foram das plantas dessecadas com a menor dose de glyphosate e o paraquat. Contudo, os trabalhos na literatura descrevem o PCS do sorgo biomassa em torno de 4.300 Kcal/kg e, nesse sentido, não se pode afirmar que a dessecação tenha provocado redução no PCS das plantas (Parrela et al., 2014; Filho & Rodrigues, 2015). Os resultados encontrados inclusive superam o PCS do capim-elefante, também considerado uma fonte de energia alternativa promissora, com 4.130 kcal/kg (Saraiva & König, 2013).

Foi possível notar visivelmente a ação herbicida nas folhas das plantas em todos os tratamentos quando comparados ao controle (Figura 4). Além disso, os tratamentos com glyphosate e a mistura paraquat + diuron resultaram em plantas cujos colmos apresentavam aspecto esbranquiçado, indicando a perda de umidade.

COLMO		FOLHA		COLMO		FOLHA	
							
Controle (Sem aplicação)				Amônio-glufosinato			
							
Glyphosate (1,92 kg i.a. ha ⁻¹)				Glyphosate (3,84 Kg i.a. ha ⁻¹)			

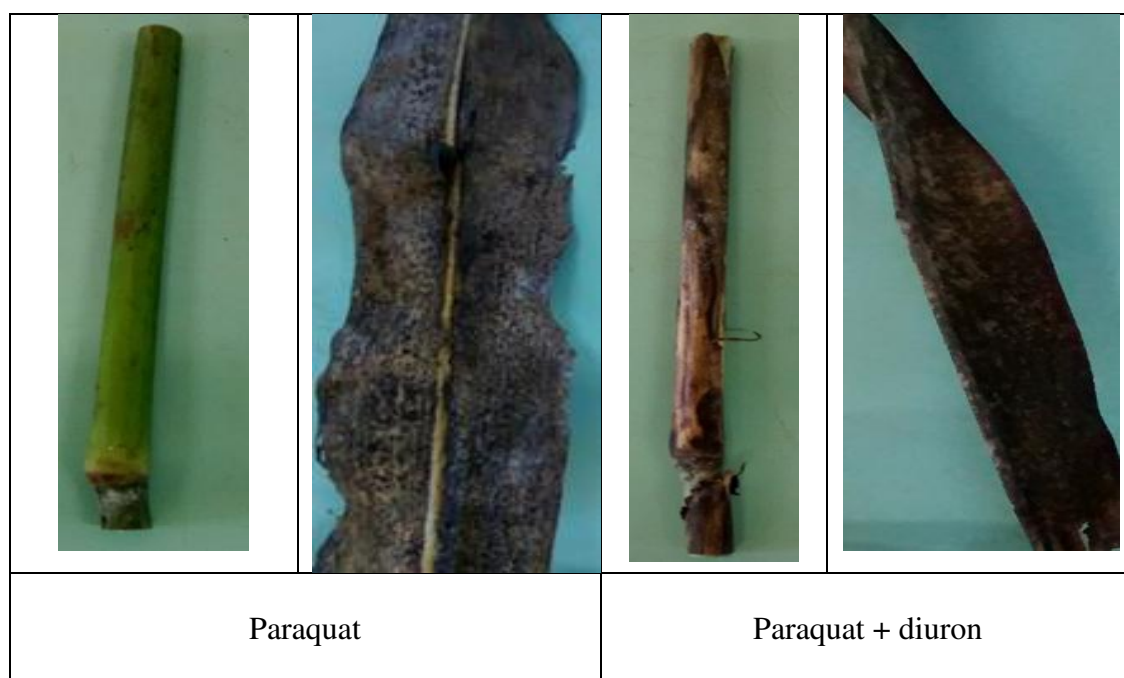


Figura 5. Efeito visual da dessecação pré-colheita em sorgo biomassa aos 28 dias após a aplicação, com detalhes das folhas e colmos.

Conclusões

Os herbicidas glyphosate, paraquat, mistura paraquat + diuron e amônio-glufosinato reduzem a umidade das folhas e das panículas, contudo apenas o glyphosate reduz a umidade no colmo. Logo, o produto sistêmico tem melhor efeito para a perda da umidade da matéria-prima como um todo e por isso apresenta maior potencial para ser utilizado na dessecação pré-colheita.

Ressalta-se ainda que os desseccantes não afetam o poder calorífico do sorgo biomassa. Entretanto, a aplicação de herbicidas de contato promove a desfolha e, portanto, a colheita deve ser feita até 14 dias após a aplicação para evitar perdas.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) pertencente ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, pelo suporte nas análises.

Ao laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, ao Técnico Agrícola Luís, pelo apoio na condução dos experimentos.

Aos funcionários do Campo Experimental Diogo Alves de Melo, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, ao Paulo Paiva, Douglas e Luciano pelo suporte nos experimentos.

Referências bibliográficas

ALONSO, D. M., HAKIM, S. H., ZHOU, S., WON, W., HOSSEINAEI, O., TAO, J.; ...; HOUTMAN, C. J. Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization. **Science advances**, v. 3, n. 5, p. 1-7, 2017.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R. Biorrefinarias: Conceitos, classificação,

matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014.

COLAUZZI, M.; SERRA, P.; AMADUCCI, S. VARIETY EARLINESS EFFECT ON FIELD DRYING OF BIOMASS SORGHUM. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 160-173, 2018. COSTA, A.G.; SEVERINO, L.S.; SOFIATTI, V.; FREITAS, J.G.; GONDIM, T.M.; CARDOSO, G.D. Pre-harvest desiccation of castor crop using 2, 4-D and glyphosate. **Industrial Crops and Products**, p.261-265, 2018.

FOLONI, J. S. S.; HIRATA, A. C. S.; PEREIRA, D. N.; CARVALHO, M. L. M.; CASAVECHIA, D. Dessecação química em pré-colheita da mamona. **Revista Ceres**, v. 58, n. 5, p. 665-669, 2011.

GALINA, N. R.; LUNA, C. M. R.; ARCE, G. L.; ÁVILA, I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

GUERRIERO, G.; HAUSMAN, J. F.; STRAUSS, J.; ERTAN, H.; SIDDIQUI, K. S. Lignocellulosic biomass: biosynthesis, degradation, and industrial utilization. **Engineering in Life Sciences**, v. 16, n. 1, p. 1-16, 2016.

HE, Y. Q.; CHENG, J. P.; LIU, L. F.; LI, X. D.; YANG, B.; ZHANG, H. S.; WANG, Z. F. Effects of pre-harvest chemical application on rice desiccation and seed quality. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE B**, v. 16, n. 10, p. 813-823, 2015.

LIU, F.; CHEN, G.; YAN, B.; MA, W.; CHENG, Z.; HOU, L. A. Exergy analysis of a new lignocellulosic biomass-based polygeneration system. **Energy**, v. 140, p. 1087-1095, 2017.

MAY, A.; DA SILVA VIANA, R.; DOS SANTOS, M. D. S.; DA SILVA, E. H. F. M. Aplicação de glyphosate na dessecação do sorgo biomassa. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 15, n. 4, p. 362-370, 2016.

MAY, A.; PARRELA, R. D. C.; PARRELA, N.; SCHAFFERT, R. E.; CASTRO, L.; ASSIS, R. D. Sorgo Biomassa para a Cogeração de Energia. **Circular Técnica 211**, Sete Lagoas/MG: Embrapa, 2015. 7 p.

OLIVEIRA, N. A. B. **O uso do sorgo biomassa para cogeração: aspectos técnicos e econômicos**. 2016. Escola de Economia de São Paulo, da Fundação Getúlio Vargas – EESP/FGV. São Paulo. Dissertação de Mestrado. 94f

PARREIRA, M. C.; LEMOS, L. B.; PORTUGAL, J.; DA COSTA, P. L. A. A. Effects of desiccation with glyphosate on two common bean cultivars: physiology

and cooking quality of the harvested product. **Australian Journal of Crop Science**, v. 9, n. 10, p. 925, 2015.

PINTO, C. C.; OLIVEIRA, C. O.; AMÉRICO, G. H.; VAZQUEZ, G. H.; LAZARINI, E. Efeito da dose e da época de aplicação do glifosato na produção e na qualidade da soja RR. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 39, n. 2, p. 310-317, 2016.

PIZOLOTTO, C. A., BOLLER, W.; LÂNGARO, N. C.; TOMM, G. O. Manejo da colheita de canola com dessecação e corte-enleiramento combinados a adesivante. **Acta Iguazu**, v.6, n.2, p. 81-97, 2017. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1074019/1/ID440952017Av6n2p81ActaIguazu.pdf>. Acesso: 13 Set. 2018.

SHERWANI, S. I., ARIF, I. A.; KHAN, H. A. Modes of Action of Different Classes of Herbicides. In: Price, A., Kelton, J.; Sarunaite, L., Eds., *Herbicides, Physiology of Action, and Safety*. Croácia: **InTech Publishers**, 2015. p.165-186.

SILVA, A. L.; TARDIN, F. D.; ROTTA, G. W.; BALDONI, A. B., BARELLI, M. A. A., DA SILVA, A. F.; GONÇALVES, D. R.; SILVA, F. B.; RIBEIRO, J. R. D., PARRELLA, R. D. C. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 4, n. 3, p. 175-178, 2016.

SILVA, P. V.; RONCHI FILHO, P. C. C.; DOS SANTOS, P. H. V.; MORAES, N., MONQUERO, P. A.; TRONQUINE, S.; BUZZATO, A. C. B. Dessecação da cultura do feijão através de herbicidas visando à antecipação de colheita. **Ensaio Pioneiros**, v. 1, n. 1, p. 14-25, 2017.

TEIXEIRA, T. P. M. Estudo da maturação e ponto de colheita em materiais de sorgo destinados à bioenergia. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Viçosa. 2017. 84f.

Universidade Federal de Viçosa – UFV. Departamento de Engenharia Agrícola. Estação Climatológica Principal de Viçosa. **Boletim meteorológico 2017**. Viçosa, 2018. Disponível em: <<http://www.posmet.ufv.br/wp-content/uploads/2015/04/Boletim-Meteorologico-201712.pdf>>. Acesso em: 13 Fev 2018.

SARAIVA V. M. & KONIG, A. Produtividade do capim-elefante-roxo irrigado com efluente doméstico tratado no semiárido potiguar e suas utilidades. **Holos**, v.1., p. 28-46, 2013.250. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/4815/481548602002.pdf>. Acesso: 15 Out. 2018.

ZHANG, M.; VAN VELDHUIZEN, R. Varieties and Pre Harvesting Treatment for Growing Polish Canola (*Brassica rapa* L.) in Interior Alaska. **Universal Journal of Agricultural Research**, v.4, n.5, p.211-216, 2016.

CAPÍTULO II: Dessecação pré-colheita em sorgo granífero: qualidade fisiológica das sementes e efeito sobre a rebrota

Resumo - O uso de dessecantes em pré-colheita no sorgo pode tornar essa etapa no campo mais ágil e eficiente. Entretanto, a aplicação de herbicidas sobre a cultura oferece riscos à germinação e ao vigor das sementes. Neste contexto, objetivou-se avaliar o efeito de dessecantes sobre a antecipação da colheita, a qualidade fisiológica das sementes e controle da rebrota em sorgo granífero. O experimento foi conduzido em esquema fatorial (2 x 4) +1, sendo avaliados dois herbicidas (glyphosate e paraquat) aplicados em quatro doses (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 L ha⁻¹) mais o tratamento controle (sem aplicação) no delineamento blocos casualizados. As características avaliadas foram: antecipação da colheita, primeira contagem de germinação, germinação, teor de água e condutividade elétrica das sementes e controle da rebrota da planta. O paraquat permite a antecipação da colheita em até 14 dias e quando aplicado nas doses de até 2,0 L ha⁻¹ não prejudica a germinação das sementes. Além disso, o paraquat, por ser um herbicida de contato, não exerceu controle sobre a rebrota das plantas de sorgo. O glyphosate, por ser um herbicida sistêmico, exerce controle eficiente da rebrota do sorgo, independentemente da dose utilizada, e possibilita a antecipação da colheita em até 12 dias.

Palavras-chave: *Sorghum bicolor*, paraquat, glyphosate, germinação

Pre-harvest desiccation in grain sorghum: physiological seed quality and effect on regrowth

Abstract - The use of pre-harvest desiccants in sorghum can make this step in the field more agile and efficient. However, the application of herbicides on the crop poses risks to germination and seed vigor. In this context, the objective was to evaluate the effect of desiccants on the anticipation of the harvest, the physiological quality of the seeds and control of regrowth in grain sorghum. The experiment was conducted in a factorial scheme (2 x 4) +1, with two herbicides (glyphosate and paraquat) being applied in four doses (0.5; 1.0; 2.0 and 4.0 L ha⁻¹) plus the control

treatment (without application) in the randomized block design. The characteristics evaluated were: early harvest, first germination count, germination, water content and electrical conductivity of the seeds and control of plant regrowth. Paraquat allows harvest to be anticipated by up to 14 days and when applied at doses up to 2.0 L ha⁻¹, it does not harm seed germination. In addition, paraquat, as a contact herbicide, did not exercise control over the sprouting of sorghum plants. Glyphosate, as a systemic herbicide, exerts efficient control of sorghum sprouts, regardless of the dose used, and allows for the anticipation of the harvest by up to 12 days.

Keywords: *Sorghum bicolor*, paraquat, glyphosate

Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de grãos no mundo, considerando o cultivo de soja e milho (Conab, 2018). Nas principais regiões produtoras do país o plantio inicia-se em outubro e a colheita é realizada a partir de fevereiro. Nos estados em que se realizam duas safras, a dessecação pré-colheita é utilizada com a finalidade de agilizar as operações no campo para o cultivo seguinte. Essa técnica envolve a aplicação de herbicidas para promover a rápida secagem das plantas, visando melhorar a uniformidade de maturação das sementes e, conseqüentemente, antecipar a colheita (Bulow et al., 2012). Em anos agrícolas onde as chuvas são escassas ou o plantio é feito tardiamente em março/abril, os produtores optam pela produção de sorgo que é uma cultura tolerante ao déficit hídrico e com alta produtividade de grãos.

O uso de dessecantes para a antecipação da colheita de sementes é uma prática comum em diversas culturas como feijão (He et al., 2015), milho (Jaskulski & Jaskulska et al., 2014), soja (Toledo et al., 2014), trigo (Krenchinski et al., 2017) e canola (Zhang & Van Vekdhuizen, 2016). Para todas essas culturas há dessecantes registrados, porém, na cultura do sorgo a dessecação, quando necessária, é feita de forma empírica pelos produtores e não há produtos registrados. Dentre os produtos mais utilizados, destaca-se o paraquat, que pertence ao grupo químico bipiridílios e atua no fotossistema I. Atua capturando elétrons derivados da fotossíntese e da

respiração, formando radicais livres, que resultam na formação de radicais hidroxil e oxigênio livre, os quais promovem a peroxidação dos lipídeos das membranas celulares, ocasionando extravazamento do suco celular e morte do tecido, com início do aparecimento dos sintomas em poucas horas (Sherwani et al., 2015).

Outro herbicida com potencial para dessecação em pré colheita é o glyphosate, que é um herbicida sistêmico, não seletivo, pertencente ao grupo químico derivado da glicina. O mecanismo de ação ocorre através da inibição da enzima EPSPS (5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase) na rota de síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, que são precursores de lignina, flavonóides e ácidos benzóicos. Os sintomas incluem amarelecimento dos meristemas, folhas e colmo, que progridem para necrose. As plantas tratadas morrem lentamente, de sete a quatorze dias após a aplicação dependendo da sensibilidade da espécie e da dosagem (Sherwani et al., 2015).

Especificamente no caso do sorgo, na maturidade fisiológica as sementes apresentam cerca de 23% de umidade e as plantas permanecem verde (stay green), inviabilizando a colheita. Logo, esses fatores precisam ser otimizados, pois esse tempo em que as sementes ficam expostas no campo pode ocasionar perdas de rendimento e/ou qualidade decorrente do ataque de patógenos, pragas e pássaros, e também da degrana natural. Nesse sentido, a colheita envolve combinação de fatores como maturação fisiológica da semente, umidade e mecanização.

Contudo, a não observação da época adequada de aplicação do herbicida dessecante e da dose adequada pode comprometer a qualidade fisiológica das sementes (Botelho et al., 2016). Daltro et al. (2010) avaliaram a dessecação pré-colheita da soja e mostraram que o glyphosate pode afetar a germinação das sementes e causar fitotoxicidade nas raízes das plântulas. No feijão também foi verificada redução na germinação e no vigor das sementes após aplicação de paraquat (Costa et al., 2018).

Após a colheita de grãos de sorgo, a parte remanescente do colmo e o sistema radicular ainda permanecem vivos, possibilitando a rebrota se as condições edafoclimáticas forem adequadas. Em determinadas situações, quando se deseja o pastejo ou colheitas adicionais, a soqueira é desejável. Por outro lado, quando o produtor opta por preparar a área antecipadamente para a safra seguinte ou decide deixar a palha para cobertura do solo, a rebrota deve ser eliminada (Silva et al.,

2015). Nesse contexto, a dessecação poderia ser feita também com o intuito de eliminar a rebrota, otimizando as operações no campo.

Logo, este estudo pode auxiliar a demanda dos produtores e contribuir para a consolidação da dessecação pré-colheita no sorgo granífero. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito de herbicidas dessecantes sobre a antecipação da colheita, a qualidade fisiológica das sementes e controle da rebrota em sorgo granífero.

Material e métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental Diogo Alves de Melo, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, localizado no município de Viçosa-MG, durante os meses de novembro de 2017 a fevereiro de 2018. As condições ambientais durante a condução do experimento estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Médias mensais de temperatura e umidade relativa do ar (UR) e totais mensais de precipitação (PREC), durante o período experimental, em Viçosa/MG, 2017.

Período (2017-2018)	Temperaturas médias (°C)			PREC (mm)
	Máx	Média	Min	
6 a 30 novembro	27,98	23,25	18,52	166,90
1 a 31 dezembro	29,30	24,87	20,44	266,00
1 a 31 janeiro	30,09	24,08	18,07	131,20
1 a 28 fevereiro	29,17	26,22	23,27	121,40

Fonte: Boletim Metereológico/ UFV, 2018.

O preparo da área experimental consistiu de uma aração seguida de duas gradagens. A semeadura mecânica foi realizada no dia 6/11/2017, utilizando-se 13 sementes de sorgo granífero BRS 310 por metro linear, com fileiras espaçadas de 0,5 m.

Na adubação de plantio foram aplicados 300 Kg ha⁻¹ da formulação 04:14:8 (N-P-K), e na adubação de cobertura foram aplicados 200 Kg ha⁻¹ de uréia (44% de N), aos 30 dias após a emergência das plântulas.

As plantas daninhas dicotiledôneas foram controladas com atrazina, na dose de 3 Lha⁻¹ do produto comercial Atranex WG® aos 15 dias após o plantio e para o controle das gramíneas foi realizada uma capina manual com enxada. Para o controle de pragas utilizou-se 200 mL p.c. ha⁻¹ de Decis® 25 CE.

O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, em esquema fatorial (2 x 4) +1, com quatro repetições, sendo avaliados dois herbicidas (glyphosate e paraquat) aplicados em quatro doses (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 L ha⁻¹) mais o tratamento controle (sem aplicação).

As parcelas experimentais foram constituídas de quatro linhas de 6,0 m lineares, espaçadas em 0,50 m entre si. A área útil utilizada para as avaliações foi composta das duas linhas centrais da parcela, eliminando 1,0 m de cada extremidade. As especificações dos tratamentos empregados encontram-se na Tabela 2.

As panículas que seriam avaliadas foram cobertas com sacos de nylon perfurados para impedir o ataque de pássaros. Antes da aplicação estes sacos foram retirados e posteriormente foram recolocados.

Tabela 2. Especificações dos dessecantes aplicados nas parcelas.

Nome comum	Nome comercial	Dosagem	
		Ingrediente Ativo (g. i.a. ha ⁻¹)	Produto Comercial (L ha ⁻¹)
Paraquat	Gamoxone	100	0,5
		200	1
		400	2
		800	4
Glyphosate	Round up	240	0,5
		480	1
		960	2
		1920	4

A identificação do início da maturidade fisiológica das sementes foi realizada por meio de amostragem na fase grão farináceo e assim certificou-se que a fase de grão duro (maturidade fisiológica da semente de sorgo) ocorreria nas semanas seguintes. Desta forma, a dessecação química do sorgo foi feita no dia 16/02/2018, aos 102 dias após a semeadura.

A aplicação foi feita com pulverizador costal, pressurizado por CO₂ a 200 kPa de pressão, com barra com quatro pontas de jato plano tipo leque XR 110-02, espaçadas de 0,50 m e o volume de calda de 200 Lha⁻¹. A aplicação foi feita a uma

altura de 0,50 m das panículas. No dia da aplicação o dia estava ensolarado e não choveu.

As panículas foram colhidas manualmente aos 4 e aos 7 dias após a dessecação, juntamente com o tratamento controle (sem aplicação). As sementes de sorgo foram separadas manualmente das panículas e as impurezas foram retiradas com auxílio de peneira com 50 cm de diâmetro e malha da tela 3 mm x 6 mm. Posteriormente, as amostras foram levadas para o laboratório de sementes pertencente ao Departamento de Fitotecnia/UFV.

Características avaliadas

Qualidade fisiológica das sementes

- Primeira contagem de germinação (%): realizada conjuntamente com o teste padrão de germinação. Foi avaliada a porcentagem de plântulas normais no quarto dia após a instalação do teste.
- Germinação (%): realizado com quatro repetições de 25 sementes. Utilizou-se, como substrato, rolo de papel germitest umedecido com água na proporção de 2,5 vezes o seu peso seco e mantido a 25° C. As contagens foram efetuadas aos 4 e 10 dias após a instalação (Brasil, 2009).
- Teor de água das sementes (% base úmida): foram avaliadas quatro subamostras de 50 sementes. Utilizou-se método da estufa a 105 °C $\pm$ 3 °C durante 24 horas, sendo calculada por diferença de massa, com base na massa úmida das sementes, conforme as Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009).
- Condutividade elétrica: foram avaliadas quatro repetições de 50 sementes fisicamente puras, pesadas com precisão de 0,01g, colocadas para embeber em copos plásticos contendo 75 mL de água destilada (condutividade elétrica $\leq 2 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) em câmara de germinação tipo B.O.D. Após 24 horas de embebição, a condutividade elétrica da solução foi determinada por meio de leituras em condutímetro DIGIMED, modelo DM-31, com os resultados expressos em $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ de sementes.

Efeito dos herbicidas sobre a rebrota das plantas

Aos 7 dias após a dessecação eliminou-se uma fileira de plantas em cada parcela, com o auxílio de uma roçadeira. Desta forma, foi avaliado se os herbicidas e as respectivas doses foram capazes de eliminar a soqueira.

Análise estatística

Os dados foram analisados por meio de análise de variância e regressão. Para comparar as médias das combinações de herbicidas com doses (tratamentos) com o controle utilizou-se o teste de Dunnett adotando-se o nível de 5% de probabilidade. Para comparar as médias dos herbicidas utilizou-se o teste de Tukey, adotando-se 5% de probabilidade. Independentemente da interação de maior grau ser ou não significativo optou-se pelo desdobramento do mesmo devido ao interesse em estudo. Para o fator quantitativo os modelos foram escolhidos na significância dos coeficientes de regressão utilizando-se o teste de “t” no coeficiente de determinação $R^2 = \text{SQ}_{\text{Regressão}} / \text{SQ}_{\text{Tratamento}}$) e no fenômeno biológico.

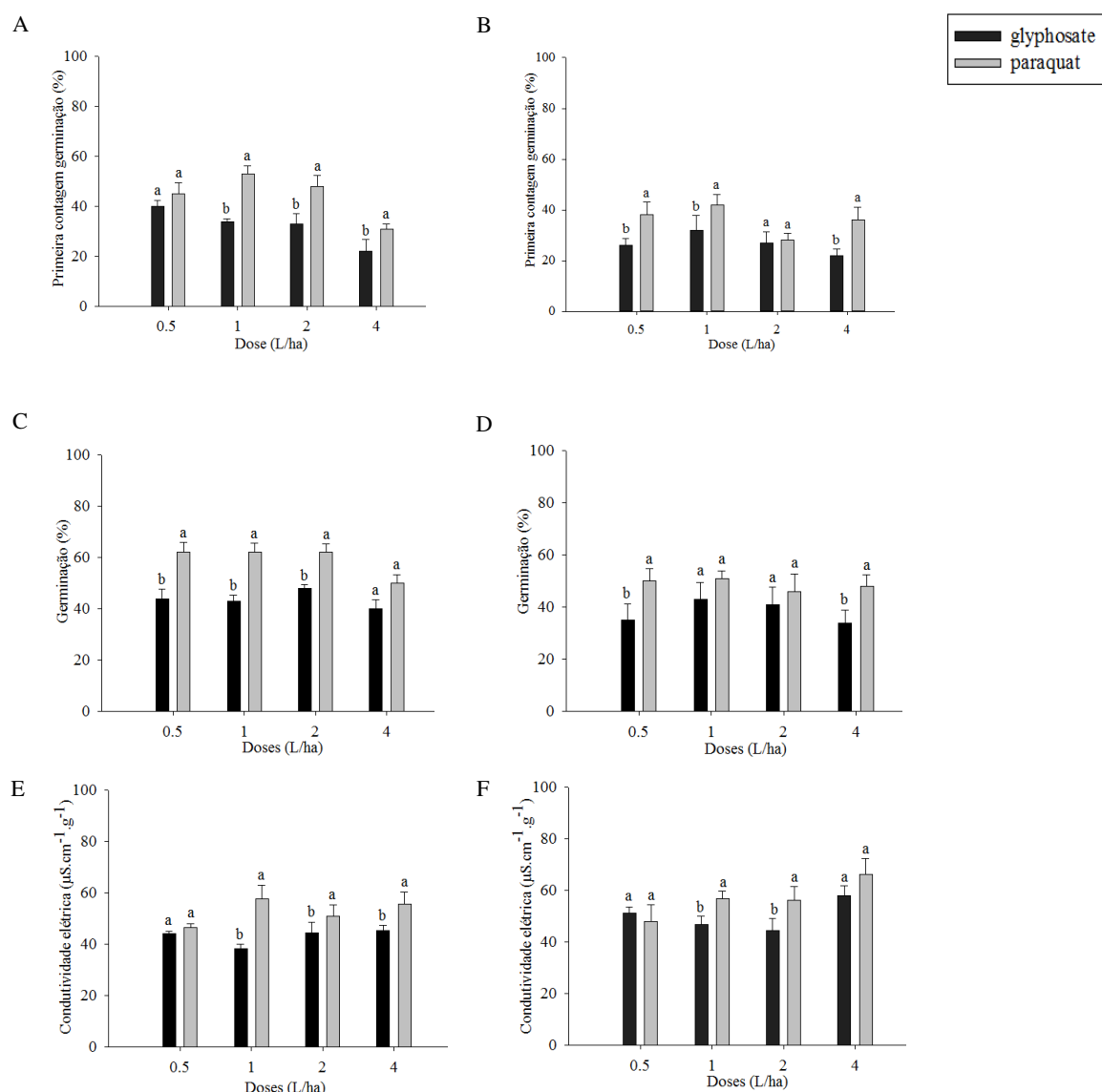
Resultados e Discussão

Aos 4 dias após a aplicação (DAA), o glyphosate e o paraquat não diferiram na menor dose ($0,5 \text{ L ha}^{-1}$) para a avaliação de primeira contagem de germinação (PCG), mas a porcentagem de germinação das sementes com aplicação de paraquat foi 20 pontos percentuais superior quando comparada com o glyphosate (Figura 1). A condutividade elétrica (CE), entretanto, foi maior no tratamento com paraquat em todas as doses, exceto com $0,5 \text{ L ha}^{-1}$, que não houve diferença entre os herbicidas. Nas doses intermediárias ($1,0$ e $2,0 \text{ L ha}^{-1}$), a PCG e a germinação das sementes receberam aplicação de paraquat foram superiores. Para a maior dose (4 L ha^{-1}) de paraquat as sementes apresentaram maior PCG quando comparada às sementes tratadas com glyphosate, enquanto que para a germinação não houve diferença significativa para a aplicação dessa dose em ambos produtos.

Aos 7 DAA, as sementes que receberam aplicação de paraquat em todas as doses, exceto $2,0 \text{ L ha}^{-1}$, atingiram valores superiores de PCG e germinação nas doses de $0,5$ e $4,0 \text{ L ha}^{-1}$ quando comparadas com as sementes com aplicação de glyphosate. A condutividade elétrica foi superior nas sementes tratadas com paraquat nas doses de $1,0$ e $2,0 \text{ L ha}^{-1}$ (Figura 1).

O teor de água das sementes foi em média 14% e não houve diferença significativa entre os tratamentos. O teste de germinação é o procedimento oficial para avaliar a capacidade das sementes produzirem plântulas normais sob condições ideais (Carvalho & Nakagawa, 2000). Verificou-se que o glyphosate provocou maior prejuízo à PCG e germinação quando comparado ao paraquat nas doses até 4 L ha⁻¹ e isso pode estar relacionado à ação sistêmica do produto que pode ter desencadeado reações químicas na semente.

A condutividade elétrica permite a separação de lotes em diferentes níveis de qualidade, baseando-se na menor velocidade de estruturação das membranas por sementes menos vigorosas, quando embebidas em água, tendo como consequência maior liberação de exsudatos para o exterior da célula e, portanto, maior condutividade elétrica que aquelas mais vigorosas (Marcos Filho, 2015). Observou-se maior condutividade elétrica no tratamento com paraquat, o que permite inferir que esse herbicida pode ter afetado a membrana das sementes devido à sua ação de contato que causa oxidação.



Médias iguais entre herbicidas dentro de cada dose não difere entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Figura 1. Primeira contagem de germinação, germinação e condutividade elétrica das sementes de sorgo granífero colhidas aos quatro dias (A, C, E) e aos sete dias (B, D, F) após a aplicação dos herbicidas paraquat e glyphosate em pré-colheita, ambos nas doses de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 Lha^{-1} .

A partir da maturidade fisiológica, a translocação de fotoassimilados da planta para a semente é cessada (Carvalho & Nakagawa, 2000). Neste sentido, a aplicação de herbicidas pré-colheita não deveria comprometer a qualidade fisiológica das sementes. Contudo, em culturas que se realiza a dessecação, como soja e feijão, as sementes estão protegidas pela vagem e no caso do milho, existe a palha. Todavia,

no sorgo, as sementes estão expostas na panícula e no momento da aplicação recebem diretamente o produto e por isso podem ser mais sensíveis.

A aplicação de paraquat resultou em percentuais de PCG e germinação das sementes superiores ao glyphosate nas doses até 2 Lha^{-1} , na colheita realizada aos 4 DAA. Esses resultados corroboram com os encontrados por Daltro et al. (2012) em soja, que explicaram que o fato do glyphosate translocar-se confere ao herbicida efeito mais danoso e mais prolongado. Contudo, Bellé et al. (2014) demonstraram que o glyphosate tem menor efeito fitotóxico nas sementes de trigo quando comparado ao paraquat. É possível que as aristas, que se localizam próximas às sementes de trigo, minimizem o efeito direto do produto.

A condutividade elétrica das sementes que receberam aplicação de paraquat foi superior a $45 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$, exceto para a dose de $0,5 \text{ Lha}^{-1}$ (condutividade elétrica $26,89 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) para a colheita 4 DAA. De acordo com Vasquez et al. (2011) valores de condutividade elétrica entre $25,31$ e $31,49 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ classificam lotes de sementes de sorgo como sendo de baixo vigor, $23 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ vigor intermediário e $21,49 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ como um lote com alto vigor, levando em consideração também a germinação. Soares et al. (2010) consideraram que $44,9 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ classifica um lote de sementes de sorgo como baixo vigor e que valores entre $34,7$ e $39,9 \mu\text{S.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ não foram conclusivos sobre a aferição da qualidade, sendo necessários testes adicionais. Assim, as doses superiores a 2 Lha^{-1} , dependendo das condições de aplicação do paraquat, podem reduzir o vigor das sementes de sorgo porque esse produto ataca os ácidos graxos insaturados das membranas, rapidamente rompendo e desidratando as membranas e tecidos das células (Sherwani et al. 2015).

Aos 7 DAA havia chovido 28 mm, acumulados desde a aplicação dos dessecantes. É provável que essa situação tenha contribuído para que a germinação das sementes que receberam aplicação de dessecantes nas doses intermediárias ($1,0$ e $2,0 \text{ L ha}^{-1}$) não apresentasse diferença estatística. Trabalhos mostram que as chuvas comprometem drasticamente a qualidade fisiológica das sementes de soja, acelerando a deterioração no campo (Minuzzi et al., 2010; Krzyzanowski et al., 2018). Isso porque a vagem se mantém úmida e a semente de soja é higroscópica. Por outro lado, a semente de sorgo é menos higroscópica e como está exposta na panícula o processo de secagem é favorecido após a chuva. Além disso, a cobertura protetora da semente de soja é composta por lipídeos, que são muito instáveis,

enquanto no sorgo o amido confere maior estabilidade (Carvalhos & Nakagawa, 2000).

O efeito das doses do herbicida glyphosate mostrou um comportamento quadrático e para o paraquat foi linear (Figura 2). Infere-se que o aumento das doses de glyphosate provocam efeitos mais severos nas sementes de sorgo. Kappes et al. (2012) em estudos com feijão e Tarumoto et al. (2015) em trigo corroboram com os resultados encontrados, indicando que não existe efeito na germinação das sementes em função das doses de paraquat. Em contrapartida, Goffnett et al. (2016) trabalhando com feijão e Bezerra et al. (2016) com soja, constataram que o incremento nas doses de glyphosate reduziu a germinação e o vigor das sementes.

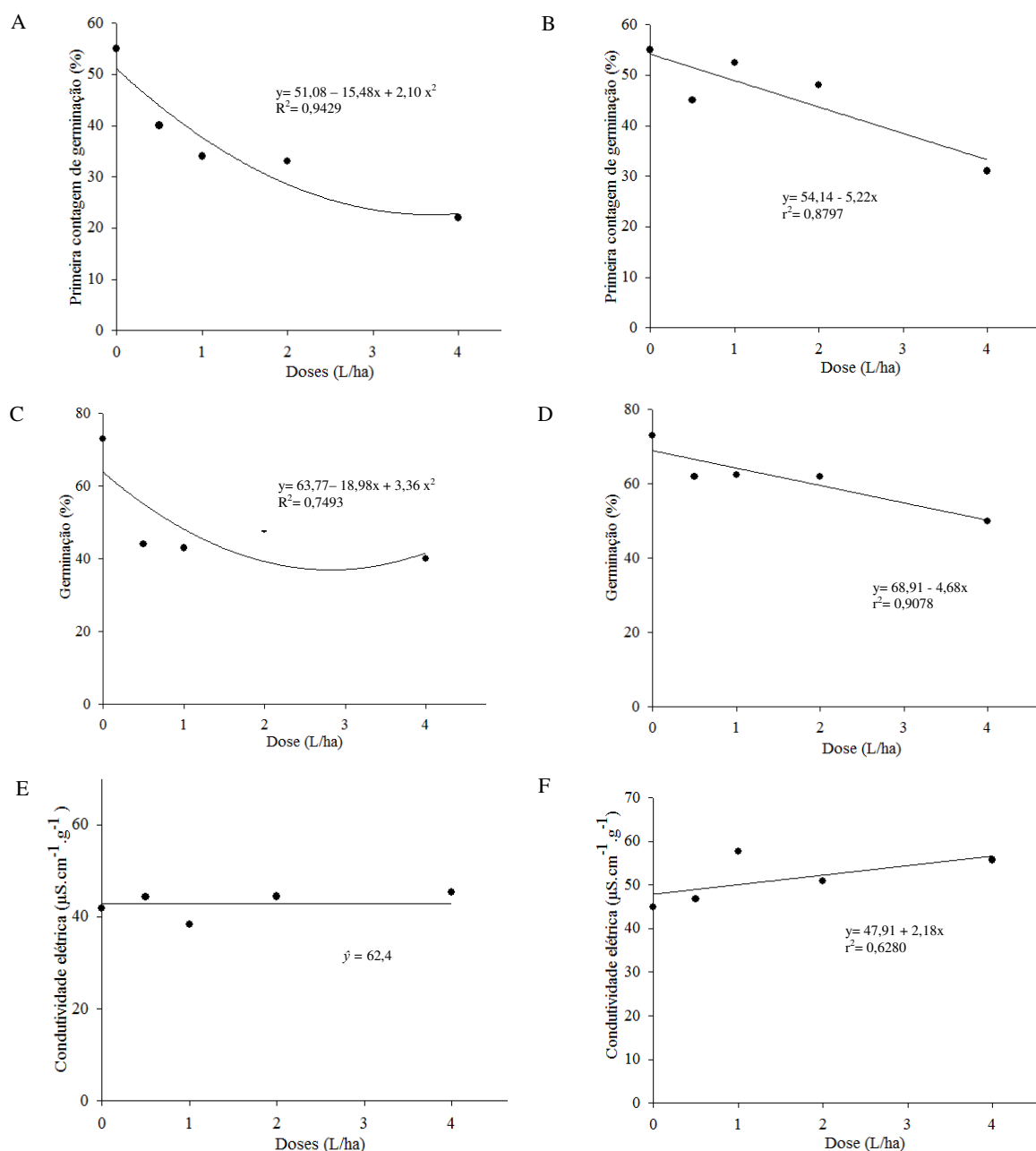


Figura 2. Primeira contagem de germinação, germinação e condutividade elétrica das sementes de sorgo granífero colhidas aos quatro dias após a aplicação em pré-colheita dos herbicidas glyphosate (A, C, E) e paraquat (B, D, F) em função doses 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 Lha^{-1} do produto comercial contendo 360 g e.a. L^{-1} de glyphosate e 200 g e.a. L^{-1} de paraquat.

A PCG e a germinação das sementes com aplicação de paraquat não apresentaram diferença estatística quando cada dose foi comparada com o tratamento sem dessecação, e com efeitos deletérios somente para a maior dose de paraquat em

ambas as avaliações (4 e 7 DAA) para a PCG, e aos 4 DAA para a germinação. Logo, o herbicida paraquat prejudicou a germinação das sementes apenas quando utilizado na dose de 4 L ha⁻¹ e quando se realizou a colheita aos 4 DAA.

Tabela 3. Valores médios para os percentuais da primeira contagem de germinação (PCG) e da germinação (G) e condutividade elétrica (CE) das sementes de sorgo aos quatro e aos sete dias após a aplicação dos herbicidas glyphosate e paraquat nas suas respectivas doses.

Tratamento	PCG		G		CE	
	4 DAA	7 DAA	4 DAA	7 DAA	4 DAA	7 DAA
Controle (sem aplicação)	55,0	45,0	73,0	64,0	44,9	49,5
Glyphosate (0,5 Lha ⁻¹)	40,0*	26,0*	44,0*	35,0*	26,8*	60,2
Glyphosate (1,0 Lha ⁻¹)	34,0*	32,0	43,0*	43,0*	37,3	46,8
Glyphosate (2,0 Lha ⁻¹)	33,0*	27,0*	48,0*	41,0*	44,2	40,2
Glyphosate (4,0 Lha ⁻¹)	22,0*	22,0*	40,0*	34,0*	41,7	50,3
Paraquat (0,5 Lha ⁻¹)	45,00	38,0	62,0	50,0	46,6	53,5
Paraquat (1,0 Lha ⁻¹)	52,00	42,0	62,5	51,0	57,6	54,1
Paraquat (2,0 Lha ⁻¹)	48,00	36,0	62,0	46,0	50,9	51,4
Paraquat (4,0 Lha ⁻¹)	31,0*	28,0*	50,0*	48,00	55,7	61,6

* As médias com asterisco na coluna diferem do controle ao nível 5% de probabilidade pelo teste de Dunnett.

O herbicida glyphosate teve efeito prejudicial sobre a PCG e a germinação tanto nas avaliações das sementes colhidas aos 4 quanto aos 7 DAA quando comparado com o tratamento controle, sendo que os danos foram maiores a medida que houve incremento da dose (Figura 3). A condutividade elétrica foi inferior ao tratamento sem herbicida apenas para a menor dose deste produto quando avaliado aos 4 DAA, enquanto para o paraquat não houve diferença significativa em nenhuma das datas de avaliação em comparação ao controle (Tabela 3).



Figura 3. Plântulas de sorgo na avaliação final do teste de germinação cujas sementes foram colhidas quatro dias após a aplicação para os tratamentos controle (A) e com aplicação dos herbicidas glyphosate (B, D, F, H) nas doses de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 L ha⁻¹ respectivamente e paraquat (C, E, G, I) também em ordem crescente nas mesmas doses.

Resultados semelhantes foram encontrados por Fipke et al. (2018) que compararam épocas de colheitas de soja após a aplicação de glyphosate e explicaram que a colheita mais tardia e consequentemente, maior tempo de exposição das sementes às condições adversas do campo, minimizaram a presença dos sintomas fitotóxicos no crescimento das plântulas. Zhang & Van Veldhuizen et al. (2018), por sua vez, avaliaram visualmente a porcentagem de dessecação das plantas de canola aos 3, 5 e 7 dias após a aplicação de herbicidas, dentre estes o paraquat, e concluíram que a colheita com maior tempo seria mais vantajosa por permitir maior uniformidade na secagem das plantas e também não prejudicou a qualidade fisiológica das sementes.

O dano causado após o uso de glyphosate em pré-colheita foi alertado por Fipke et al. (2018) em estudos com sementes de soja. Segundo estes autores, quando aplicado mais diretamente nas sementes pode ocorrer absorção local do produto, além de posterior degradação das moléculas e formação de metabólitos secundários como AMPA (ácido aminometilfosfônico), que pode ser acumulado nas sementes e desencadear distúrbios que levam à formação de plântulas anormais.

Daltro et al. (2010) também mostraram a ação negativa do herbicida glyphosate sobre o potencial fisiológico das sementes de soja, cujas plântulas apresentaram sintomas de fitotoxidez nas raízes. E, de acordo com Fipke et al. (2018), apesar de a dessecação de soja com este mesmo produto causar a redução da germinação das sementes e do desenvolvimento inicial das plântulas, o maior tempo de espera para a colheita minimiza os efeitos fitotóxicos no desenvolvimento das plântulas. Na mesma cultura, o uso de paraquat não causa danos à semente, desde que seja aplicado no estágio fenológico adequado (Coltro-Roncato et al., 2015).

Por outro lado, em culturas como o feijão (Costa et al., 2018) e o trigo (Krenchinski et al., 2017) há estudos que mostram que o paraquat pode afetar a germinação das sementes e não recomendam o uso. Essa divergência com relação ao uso do paraquat se deve ao fato de existir uma forte relação do estágio de aplicação e das condições ambientais (temperatura, luminosidade, etc) que sucedem a aplicação sobre os efeitos do produto sobre a semente (Guimarães et al., 2012).

O máximo de germinação (73%) foi atingido aos 4 dias após identificada a maturidade fisiológica (Tabela 3). Esse índice ainda é considerado baixo, visto que para a comercialização de sementes de sorgo a germinação mínima exigida é 80% (MAPA, 2018). É provável que esta seja uma consequência do uso de sacos de nylon

perfurados que foram colocados para cobrir as panículas e assim impedir o ataque de pássaros. Contudo, como todas as panículas avaliadas foram cobertas, o efeito foi generalizado. Essa seria inclusive uma justificativa para a antecipação da colheita com uso de dessecantes, pois o ataque de pássaros é um problema sério que atinge muitas áreas.

Em relação à secagem das plantas, notou-se, como esperado, que o paraquat possui o efeito mais rápido, possibilitando a colheita 3 DAA. Nas doses igual e inferior a $1,0 \text{ L ha}^{-1}$, a ação foi um pouco mais lenta e retardou 2 dias, igualando à época de colheita para a maior dose de glyphosate que foi de 5 DAA (Tabela 4). As doses de $0,5$ a $2,0 \text{ L ha}^{-1}$ de glyphosate proporcionaram a secagem das plantas de forma semelhantes, requerendo de um dia a mais para a colheita à medida que a dose foi reduzida e, assim, os tratamentos nas doses de $0,5$ e $1,0 \text{ L ha}^{-1}$ foram colhidos 7 DAA.

Tabela 4. Antecipação da colheita de sorgo granífero após a aplicação de glyphosate e paraquat nas suas respectivas doses em comparação com o tratamento controle (sem aplicação).

Tratamento	Dias após a aplicação	Antecipação da colheita
Controle (sem aplicação)	17 dias	-
Glyphosate $0,5 \text{ L ha}^{-1}$	7 dias	10 dias
Glyphosate $1,0 \text{ L ha}^{-1}$	7 dias	10 dias
Glyphosate $2,0 \text{ L ha}^{-1}$	6 dias	11 dias
Glyphosate $4,0 \text{ L ha}^{-1}$	5 dias	12 dias
Paraquat $0,5 \text{ L ha}^{-1}$	5 dias	12 dias
Paraquat $1,0 \text{ L ha}^{-1}$	5 dias	12 dias
Paraquat $2,0 \text{ L ha}^{-1}$	3 dias	14 dias
Paraquat $4,0 \text{ L ha}^{-1}$	3 dias	14 dias

A aplicação de todas as doses de glyphosate eliminou a rebrota das plantas de sorgo (Figura 4). Uma das características mais importante do glyphosate é a mobilidade pelo floema, com translocação através do simplasto das folhas para os demais órgãos da planta tratada, inclusive o caule e raízes. Esse herbicida afeta a síntese de metabólitos secundários devido ao bloqueio da rota do ácido chiquímico.

Dentre os danos causados à planta, relatam-se os efeitos sobre a síntese de IAA (ácido indolacético) e de outros hormônios vegetais, na síntese de clorofila, fitoalexinas e de lignina, síntese de proteínas, fotossíntese, respiração, transpiração, permeabilidade de membranas (Yamada & Castro, 2007).

Nesse sentido, por ser um produto sistêmico e com ação sobre rotas essenciais para a sobrevivência das plantas, o efeito do glyphosate sobre a soqueira era esperado e até mesmo na menor dose ($0,5 \text{ Lha}^{-1}$) confirmou-se a eficiência. Contudo, a velocidade de metabolização pode variar com a espécie, o ambiente, o estágio de desenvolvimento da planta e que, ainda há diferenças entre genótipos quanto à mortalidade de perfilhos sob ação deste produto.

O paraquat possui baixa mobilidade na planta e a pequena translocação ocorre pelo sistema apoplástico. Esse herbicida é considerado de contato e de ação rápida, principalmente em aplicações diurnas sob forte ação luminosa (Sherwani et al., 2015). Assim, não há efeito desse produto sobre as estruturas de reserva como caule e sistema radicular e, por isso, em todas as doses aplicadas, as plantas rebrotaram (Figura 5). Nesse contexto, a opção por eliminar ou não a soqueira pode influenciar na escolha do produto, de acordo com o interesse do produtor.

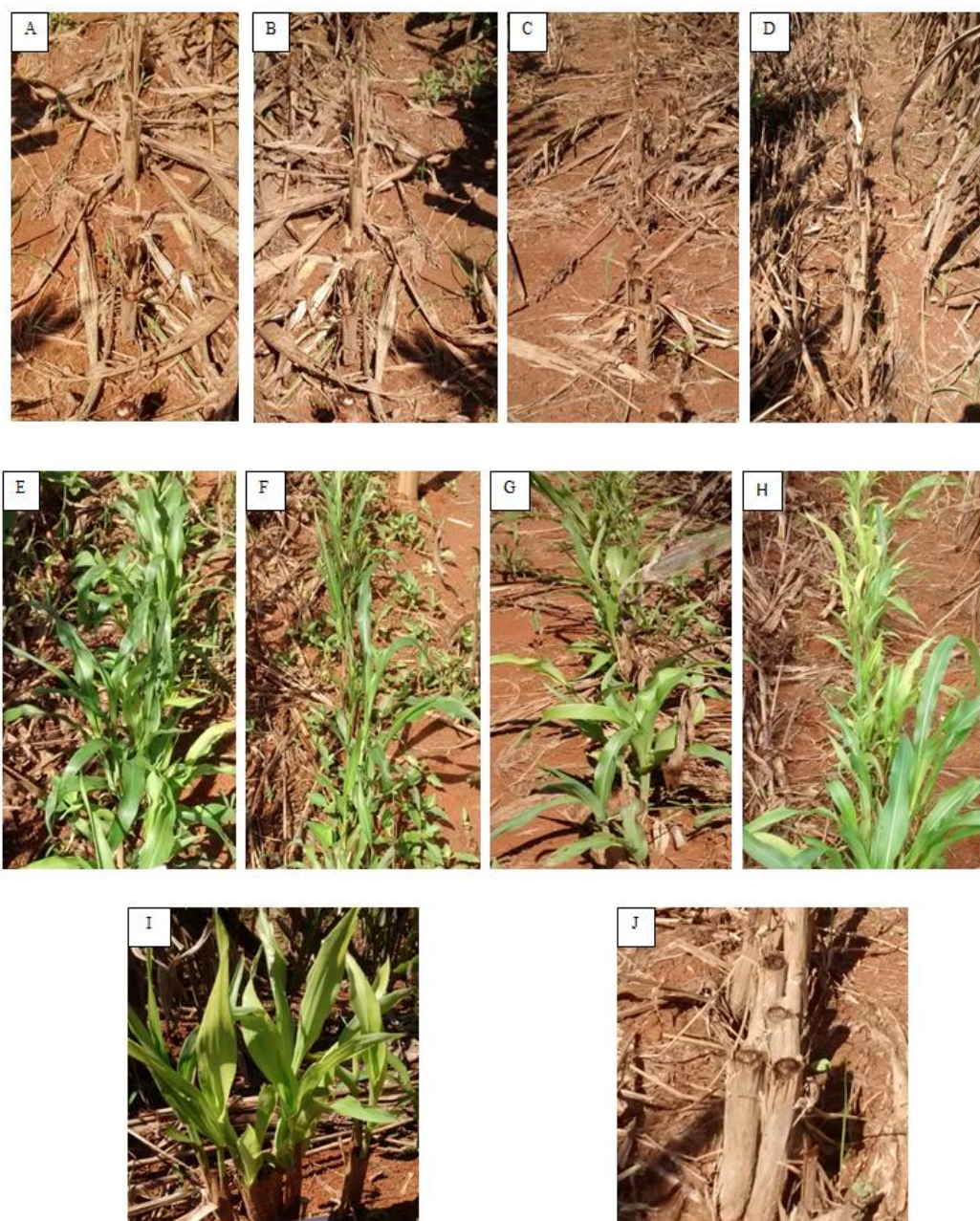


Figura 4. Rebrotas das plantas de sorgo granífero após a aplicação de glyphosate (A, B, C, D) nas doses de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 L ha⁻¹ respectivamente e paraquat (E, F, G, H) também em ordem crescente nas mesmas doses. Detalhe da rebrota após a aplicação de paraquat (I) e glyphosate (J) ambos na dose 2,0 L ha⁻¹.

Conclusões

É possível antecipar a colheita do sorgo com uso de dessecante em até 14 dias, sendo que o efeito na qualidade fisiológica da semente e no controle da soqueira é influenciado pelo princípio ativo do produto.

O paraquat permite a antecipação da colheita em até 14 dias e quando aplicado nas doses de até 2,0 L ha⁻¹ não prejudica a germinação das sementes. Além disso, o paraquat, por ser um herbicida de contato, não exerce controle sobre a rebrota.

O glyphosate, por ser um herbicida sistêmico, exerce controle eficiente da rebrota do sorgo em qualquer dose utilizada, e possibilita a antecipação da colheita em até 12 dias. No entanto, este herbicida prejudica a germinação das sementes de sorgo independente da dose aplicada.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, ao Técnico Agrícola Luís, pelo apoio na condução dos experimentos.

Aos funcionários do Campo Experimental Diogo Alves de Melo, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, ao Engenheiro Agrônomo Paulo Paiva, pelo apoio nos experimentos.

Referências bibliográficas

BELLE, C.; KULCZYNSKI, S. M.; BASSO, C. J.; EDU KASPARY, T.; LAMEGO, F. P.; PINTO, M. A. B. Yield and quality of wheat seeds as a function of desiccation stages and herbicides. **Journal of Seed Science**, v. 36, n. 1, p. 63-70, 2014.

BEZERRA, A. R. G., SEDIYAMA, T., CRUZ, C. D., DOS SANTOS SILVA, F. C., DA SILVA, A. F., ROSA, D. P., & DOS SANTOS DIAS, L. A. Productivity and quality of soybean seeds of determinate and indeterminate growth types desiccated in pre-harvest. **Australian Journal of Crop Science**, v. 10, n. 5, p. 693, 2016.

BOTELHO, F. J. E.; OLIVEIRA, J. A.; VON PINHO, E.V.D.R.; CARVALHO, E. R.; FIGUEIREDO, Í. B. D.; ANDRADE, V. Qualidade de sementes de soja obtidas de diferentes cultivares submetidas à dessecação com diferentes herbicidas e épocas de aplicação. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 10, n. 2, p. 137-144, 2016.

Coltro-Roncato, S.; Azevedo, M. D.; Pagnoncelli, C. A.; Matte, S. D. S.; Gonçalves, E. D. V.; Dildey, O. D. F.; Heling, A. L. Application of herbicide for different drying in pre-harvest of soybean. *Revista Agrarian*, v. 8, n. 29, p. 246-252, 2015.

CONAB. **Compainha Nacional de Abastecimento**.
file:///C:/Users/WINDOWS%207/Downloads/Boletim_Graos_fevereiro_2018.pdf.
15 Mai. 2018.

COSTA, A. G., SEVERINO, L. S., SOFIATTI, V., FREITAS, J. G., GONDIM, T. M., & CARDOSO, G. D. Pre-harvest desiccation of castor crop using 2, 4-D and glyphosate. **Industrial Crops and Products**, 122, p.261-265, 2018.

FIPKE, G. M., MARTIN, T. N., NUNES, U. R., STECCA, J. D. L., WINCK, J. E. M., GRANDO, L. F. T., & DA COSTA ROSSATO, A. Application of Non-Selective Herbicides in the Pre-Harvest of Wheat Damages Seed Quality. **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, n. 01, p. 107, 2018.

GOFFNETT, A. M., SPRAGUE, C. L., MENDOZA, F., & CICHY, K. A. Pre-harvest herbicide treatments affect black bean desiccation, yield, and canned bean color. **Crop Science**, v. 56, n. 4, p. 1962-1969, 2016.

HE, Y. Q., CHENG, J. P., LIU, L. F., LI, X. D., YANG, B., ZHANG, H. S., & WANG, Z. F. Effects of pre-harvest chemical application on rice desiccation and seed quality. **Journal of Zhejiang University-Science**, v. 16, n. 10, p. 813-823, 2015.

JASKULSKI, D. AND JASKULSKA, I. The Effect of Pre-Harvest Glyphosate Application on Grain Quality and Volunteer Winter Wheat. **Romanian Agricultural Research**, 31, 283-289, 2014.

MARCOS FILHO, J. **Fisiologia de sementes de plantas cultivadas**. Londrina: ABRATES, 2015. 659p.

KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA NETO, J. D. B.; HENNING, A. D. A.; COSTA, N. P. A semente de soja como tecnologia e base para altas produtividades: série sementes. **Embrapa Soja-Circular Técnica** (INFOTECA-E), 2018.

KRENCHINSKI, F. H.; CESCO, V. J. S.; RODRIGUES, D. M.; PEREIRA, V. G. C., ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P. Produtividade e qualidade das sementes de trigo após dessecação com herbicidas. **Journal of Seed Science**, v. 39, n. 3, 2017.

PEREIRA, T.; MEDEIROS COELHO, C. M.; ARRUDA SOUZA, C.; MANTOVANI, A.; MATHIAS, V. Dessecação química para antecipação de colheita em cultivares de soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 4, 2015.

SHERWANI, S.I., ARIF, I.A. AND KHAN, H.A. Modes of Action of Different Classes of Herbicides. In: Price, A., Kelton, J. and Sarunaite, L., Eds., Herbicides, Physiology of Action, and Safety, **InTech**, 165-186, 2015.

SILVA, A.G. DA; NETO, A.H.; TEIXEIRA, I.R.; COSTA, K.A.P. DA; BRACCINI, A.L. Seleção de cultivares de sorgo e braquiária em consórcio para produção de grãos e palhada. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.36, n. 5, p. 2951-2964, 2015.

TARUMOTO, M. B.; CARVALHO, F. T.; ARF, O.; SILVA, P. H. F.; PEREIRA, J. C.; BORTOLHEIRO, F. P.D.A.P. Dessecação em pré-colheita no potencial fisiológico de sementes e desenvolvimento inicial de trigo. *Cultura Agronômica: Revista de Ciências Agrônômicas*, v. 24, n. 4, p. 369-380, 2015.

TOLEDO, M. Z.; ISHIZUKA, M. S.; CAVARIANI, C.; BARROS FRANÇA-NETO, J.; PICOLI, L. B. Dessecação em pré-colheita com glifosato e qualidade de sementes armazenadas de soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 2, p. 765-774, 2014.

ZHANG, M., & VAN VELDHUIZEN, R. Varieties and Pre Harvesting Treatment for Growing Polish Canola (*Brassica rapa* L.) in Interior Alaska. Varieties and Pre Harvesting Treatment for Growing Polish Canola (*Brassica rapa* L.) in Interior Alaska. 2016.

CAPÍTULO III: Análise de resíduo dos herbicidas glyphosate e paraquat em grãos de sorgo granífero após a dessecação pré-colheita

Resumo – A aplicação de agroquímicos gera preocupação em relação aos riscos de contaminação. Por isso, a dessecação pré-colheita com herbicida deve seguir recomendações técnicas para não comprometer a qualidade dos produtos colhidos. No caso do sorgo granífero, este manejo ainda é incipiente e os produtos não dispõem de informações a respeito do risco de contaminação dos dessecantes. Diante disso, objetivou-se investigar se os grãos de sorgo podem ser contaminados após a dessecação pré-colheita e caso exista o resíduo, se as quantidades encontram-se dentro do limite determinado pela Anvisa. Para o herbicida paraquat, as amostras foram avaliadas em HPLC-UV e os dados foram então analisados utilizando-se a técnica MCR (Multivariate Curve Resolution). Complementar a esta análise, quantificou-se o resíduo dos herbicidas por meio de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com limite de detecção de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ para paraquat e glyphosate, respectivamente. Detectou-se resíduo de herbicidas em todas as amostras de grãos de sorgo granífero submetidas à aplicação dos herbicidas glyphosate e paraquat. Entretanto, as concentrações encontradas para o glyphosate encontram-se abaixo do Limite Máximo de Resíduo estabelecidos pela Anvisa (10 mg kg^{-1}). O herbicida paraquat quando aplicado em doses acima de 1 L ha^{-1} em sorgo granífero resultaram em contaminação acima do limite estabelecido pela Anvisa, de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

Palavras-chave: *Sorghum bicolor*, limite máximo de resíduo, contaminação.

Residue analysis of glyphosate and paraquat in grain sorghum grains after pre-harvest desiccation

Abstract - The application of agrochemicals raises concerns about the risks of contamination. Therefore, pre-harvest desiccation with herbicide must follow technical recommendations so as not to compromise the quality of the harvested products. In the case of grain sorghum, this management is still incipient and the products do not have information regarding the risk of contamination of desiccants.

Therefore, the objective was to investigate whether sorghum grains can be contaminated after pre-harvest desiccation and if there is a residue, whether the quantities are within the limit determined by Anvisa. For the paraquat herbicide, the samples were evaluated on HPLC-UV and the data were then analyzed using the MCR (Multivariate Curve Resolution) technique. Complementing this analysis, the herbicide residue was quantified by means of liquid chromatography coupled with mass spectrometry with a detection limit of 0.02 mg kg^{-1} and 0.01 mg kg^{-1} for paraquat and glyphosate, respectively. Herbicide residue was detected in all samples of grain sorghum grains submitted to the application of glyphosate and paraquat herbicides. However, the concentrations found for glyphosate are below the Maximum Residue Limit established by Anvisa (10 mg kg^{-1}). The herbicide paraquat when applied in doses above 1 L ha^{-1} in grain sorghum resulted in contamination above the limit established by Anvisa, 0.1 mg kg^{-1} .

Keywords: *Sorghum bicolor*, maximum residue limit, contamination

Introdução

Os riscos à saúde humana associada ao uso de defensivos agrícolas têm gerado preocupação em vários países. Dentre os produtos mais polêmicos, encontra-se o paraquat, que é considerado um dos herbicidas mais perigosos do mundo por ter uma das maiores toxicidades agudas entre os herbicidas. Esse ingrediente ativo é registrado e vendido em aproximadamente 100 países no mundo, incluindo países com sistemas regulatórios bastante exigentes como Estados Unidos, Canadá, Austrália, Japão e Nova Zelândia (Wen-Tien Tsai, 2013).

Nos Estados Unidos, o paraquat é de uso restrito para usuários licenciados e na união europeia seu uso foi proibido desde 2007 (Baltazar et al., 2013). Entre as principais razões, existe o indício entre a contaminação com o herbicida e associação com a doença de Parkinson (Goldman et al., 2012; Vaccari & Camargo, 2017; Chinta et al., 2018). Assim, diversas organizações não-governamentais têm promovido campanhas no mundo que têm contribuído para banir progressivamente o produto no mercado.

O paraquat é amplamente usado no controle de plantas daninhas, além de outras funções como renovação de pastagens e dessecação pré-colheita das culturas (Bromilow, 2004; Wen-Tien Tsai, 2013, Barros et al., 2019). A vasta utilização deve-se ao fato de ser um herbicida de contato com amplo espectro de ação, efeito rápido e baixo preço, manutenção do sistema radicular das plantas reduzindo a erosão do solo e por ser inativado e imobilizado no solo (Bromilow, 2004).

O paraquat pertence ao grupo químico bipyridílios e atua no fotossistema I. Atua capturando elétrons derivados da fotossíntese e da respiração, formando radicais livres, que resultam na formação de radicais hidroxil e oxigênio livre, os quais promovem a peroxidação dos lipídeos das membranas celulares, ocasionando extravazamento do suco celular e morte do tecido, com início do aparecimento dos sintomas em poucas horas (Sherwani et al., 2015). Na Figura 1 é apresentado a sua fórmula estrutural:

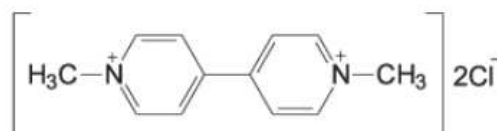


Figura1. Fórmula estrutural do herbicida paraquat

O glyphosate é outro ingrediente ativo que tem sido investigado acerca dos efeitos danosos à saúde humana. Introduzido no mercado em 1974, com nome comercial de Roundup® e descrito como um dos herbicidas mais seguros já lançados no mercado (Monsanto, 1976). A introdução de culturas geneticamente modificadas tolerantes ao glyphosate (Roundup Ready®) em 1996 alavancou o uso do produto em todo o mundo, que aumentou quase 15 vezes o consumo desse herbicida (Benbrook, 2016).

O glyphosate é o herbicida mais usado no mundo (Duke & Powles, 2008). Além da aplicação de culturas transgênicas como milho, soja, algodão, também pode ser usado como regulador de crescimento de plantas, aplicação dirigida em culturas perenes como café, eucalipto e frutíferas e na dessecação em pré-plantio e em pré-colheita (Santos et al., 2007). Também é usado na silvicultura e rodovias.

O glyphosate, que é um herbicida sistêmico, não seletivo, pertencente ao grupo químico derivado da glicina. O mecanismo de ação ocorre através da inibição

da enzima EPSPS (5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase) na rota de síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, que são precursores de lignina, flavonóides e ácidos benzóicos. Os sintomas incluem amarelecimento dos meristemas, folhas e colmo, que progridem para necrose. As plantas tratadas morrem lentamente, de sete a quatorze dias após a aplicação dependendo da sensibilidade da espécie e da dosagem (Sherwani et al., 2015). Na Figura 2 é apresentado a sua fórmula estrutural:

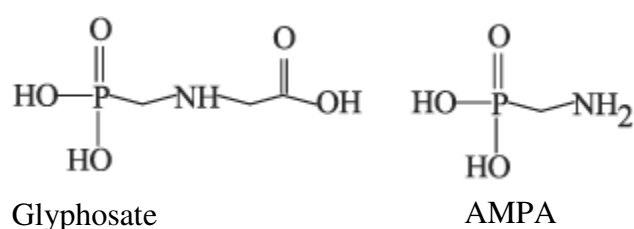


Figura 2. Estrutura do glyphosate e de seu principal produto de degradação (AMPA).

No Brasil, o glyphosate é o ingrediente ativo mais utilizado, com 173.150,75 toneladas comercializadas em 2017, considerando as diversas formas do produto que incluem os produtos glyphosate-isopropilamônio, glyphosate-sal de dimetilamina, glyphosate-sal de potássio e glyphosate-sal de amônio (Anvisa, 2018). Está autorizado em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva; como maturador de cana-de-açúcar; para eliminação de soqueira no cultivo de arroz e cana-de-açúcar; em pós-emergência das plantas infestantes em florestas de eucalipto e pinus; para o controle da rebrota do eucalipto e como dessecante nas culturas de aveia preta, azevém e soja (Anvisa, 2018).

As preocupações com o uso glyphosate têm sido associadas principalmente à indução de câncer (Thongprakaisang et al., 2013; Cressey, 2015; Andreotti et al., 2018). Entretanto, o ingrediente ativo foi amplamente testado para efeitos genotóxicos usando uma variedade de testes em uma ampla variedade de organismos. Estudos feitos pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, indicaram que administração de glyphosate e seus produtos de

formulação em doses tão altas quanto 2000 mg kg^{-1} de peso corporal via oral, a via mais relevante para a exposição alimentar humana, não foi associada a genotóxicos na maioria dos estudos realizados em mamíferos (FAO, 2016). A FAO concluiu que é improvável glyphosate que seja genotóxico em exposições alimentares antecipadas.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) realiza a avaliação toxicológica, que é o procedimento para avaliação do risco para a saúde humana decorrente da exposição à substância em análise. É uma das etapas obrigatórias no processo de registro de agrotóxicos (Brasil, 2020). Dentre as características analisadas, o limite máximo de resíduo (LMR) é um parâmetro agrônomo, derivado de estudos de campo simulando o uso correto do agrotóxico pelo produtor. Resíduos são substâncias toxicologicamente significativas resultantes do uso de pesticidas, que ocorrem em vegetais e produtos de origem vegetal, em concentrações significativas. Os resíduos compreendem o princípio ativo da substância teste e seus metabólitos, quando for o caso (GARP, 2002). Um estudo é composto de um ou mais ensaios conduzidos com a substância teste (agroquímico) para determinar os níveis de resíduo dessa substância.

O Limite Máximo de Resíduo (LMR) está relacionado com a segurança dos alimentos comercializados, quanto à presença de resíduos de agrotóxicos, e constitui um dos componentes para o cálculo da exposição e avaliação do risco dietético que antecede o registro de um agrotóxico ou a autorização da inclusão de novas culturas (Anvisa, 2014). Quando um resíduo de agrotóxico é encontrado em um alimento em concentração igual ou inferior ao LMR, o alimento pode ser considerado seguro para a saúde do consumidor, com relação a esse produto. Contudo, deve-se considerar ainda a Ingestão Diária Aceitável (IDA), que é um parâmetro de segurança definido pela Anvisa como a quantidade máxima de agrotóxico que se pode ingerir por dia, durante toda a vida, de modo a não causar danos à saúde.

Se um resíduo excede o LMR ou não é autorizado para a cultura, existe uma irregularidade. Entretanto, não necessariamente o consumidor estará em risco. Dessa forma, nos casos em que se detectam resíduos de agroquímicos em concentrações acima do LMR ou não autorizados para a cultura, uma avaliação específica deve ser efetuada, comparando-se a exposição esperada com os parâmetros de referência toxicológicos agudo (DRfA) e crônico (IDA). Caso a exposição exceda os parâmetros de referência toxicológicos, identifica-se um potencial risco à saúde do consumidor (Anvisa, 2014).

Dentro das ações da Anvisa, foi criado em 2001 o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) com o objetivo de avaliar, continuamente, os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal que chegam à mesa do consumidor (Anvisa, 2001). O glyphosate foi monitorado pela primeira vez no PARA no período de 2017/2018. Nesta avaliação, foram selecionados três alimentos (arroz, manga e uva) para serem investigados. No total, foram analisadas 998 amostras, sendo que em 32 foram detectados resíduos de glyphosate. Das 32 amostras, sete foram consideradas insatisfatórias, tendo em vista o uso não autorizado para a cultura. Em relação ao total de amostras avaliadas, 329 amostras eram de arroz e detectou-se resíduo de glyphosate em 18 (5,5%), sendo que nenhuma estava acima do limite permitido (Anvisa, 2019).

No Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), a Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA) abriga em sua estrutura o Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Vegetal (Dipov), que é responsável por coordenar as ações de segurança e qualidade dos produtos de origem vegetal, através de procedimentos de amostragem e análise laboratorial. Em relação ao herbicida paraquat, o MAPA estipula um intervalo de segurança de sete dias e estabelece $0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ como limite máximo de resíduo nos grãos (Anvisa, 2008).

Em países da África e nos Estados Unidos, o sorgo granífero é amplamente utilizado para alimentação humana (Girard & Awika, 2018; Stefoska-Needham & Tapsell, 2020). No Brasil, o principal mercado é a fabricação de ração para aves, bovinos, suínos e pets; mas já existem trabalhos da Embrapa para introdução na alimentação das pessoas devido ao fato de ser um cereal sem glúten e com alto valor nutricional (Queiroz et al., 2015).

O uso de dessecantes é uma prática comum em diversas culturas como feijão (He et al., 2015), milho (Jaskulski & Jaskulska et al., 2014), soja (Toledo et al., 2014), trigo (Krenchinski et al., 2017) e canola (Zhang & Van Vekdhuizen, 2016). Dentre as principais vantagens desta técnica, destacam-se melhor planejamento agrícola, antecipação da colheita, ganho operacional das colhedoras, padronização da umidade das plantas e maior garantia de qualidade dos grãos que ficam menos tempo expostos na lavoura, impedindo assim o ataque de pragas, doenças e danos causados pela chuva.

Para a maioria das culturas há dessecantes registrados, porém, na cultura do sorgo a dessecação, quando necessária, é feita de forma empírica pelos produtores e

não há produtos registrados. Neste contexto agroindustrial, existe a preocupação com a qualidade da matéria-prima, que é de suma importância para a segurança alimentar. Entretanto, não há estudos sobre a contaminação de grãos de sorgo após a dessecação em pré-colheita.

Dentre os produtos mais utilizados, destaca-se o paraquat, que pertence ao grupo químico bupiridílios e atua no fotossistema I. Atua capturando elétrons derivados da fotossíntese e da respiração, formando radicais livres, que resultam na formação de radicais hidroxil e oxigênio livre, os quais promovem a peroxidação dos lipídeos das membranas celulares, ocasionando extravazamento do suco celular e morte do tecido, com início do aparecimento dos sintomas em poucas horas (Sherwani et al., 2015).

Outro herbicida com potencial para dessecação em pré colheita é o glyphosate, que é um herbicida sistêmico, não seletivo, pertencente ao grupo químico derivado da glicina. O mecanismo de ação ocorre através da inibição da enzima EPSPS (5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase) na rota de síntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano, que são precursores de lignina, flavonóides e ácidos benzóicos. Os sintomas incluem amarelecimento dos meristemas, folhas e colmo, que progridem para necrose. As plantas tratadas morrem lentamente, de sete a quatorze dias após a aplicação dependendo da sensibilidade da espécie e da dosagem (Sherwani et al., 2015).

Na determinação de resíduo de substâncias químicas, a cromatografia é um método amplamente utilizado, que consiste na separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em íntimo contato. Uma fase estacionária e outra fase móvel move-se sobre a fase estacionária. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês High Performance Liquid Chromatography) é feita em colunas de vidro, sob pressão atmosférica. Utilizam-se colunas metálicas (normalmente) e pressões de fase móvel elevadas, obtidas com o auxílio de uma bomba de alta pressão (Neue & El Fallah, 1997). É uma cromatografia de partição, cujo mecanismo de separação consiste na competição entre as moléculas da amostra e as da fase móvel pelos sítios ativos da fase estacionária (Debayle & Grenier-Loustalot, 2008).

O método de Resolução Multivariada de Curvas (MCR, do inglês Multivariate Curve Resolution) é utilizado em análises químicas mais complexas no processamento de sinais analíticos e permite elucidar misturas de sinais (Juan &

Tauler, 2006; Parastar & Tauler, 2014). Esse método recuperam valores de concentração relativa e os espectros puros dos componentes relacionados a tais concentrações dentro da amostra, a partir de uma matriz de dados que contém os valores para as variáveis analisadas. A análise de dados por MCR pode ser realizada sobre uma única matriz de dados (dados de primeira ordem) ou sobre matrizes de dados para cada amostra (dados de segunda ordem), simultaneamente (Juan & Tauler, 2006; Parastar & Tauler, 2014). O modelo geral do MCR pode ser verificado em uma equação de forma (Tauler, 1995; Parastar & Tauler, 2014):

$D = CS^T$ (1) em que D é a matriz de resposta instrumental, C é a matriz de concentração relativa e S é uma matriz de espectros puros.

A Resolução Multivariada de Curvas é um método quimiométrico incluído na família de técnicas de análise de fatores (Malinowski, 2002; Xu et al., 2006). As razões para utilização são o isolamento, para informações qualitativas (Tauler et al., 1995; Março et al., 2011) e a quantificação das fontes de variação em um determinado conjunto de dados (Boeris et al., 2014). O método recupera informações misturadas não seletivas provenientes de um instrumento (D) em contribuições reais dos componentes puros no sistema (representados pelos perfis de concentração em C e perfis espectrais em ST).

Logo, esta pesquisa é importante para avaliar os níveis de resíduo nos grãos dos herbicidas glyphosate e paraquat e verificar se estão nos limites tolerados, visto que estes produtos têm sido utilizados pelos produtores no Brasil para antecipar a colheita e otimizar as operações no campo. Diante disso, objetivou-se investigar se os grãos de sorgo podem ser contaminados após a dessecação pré-colheita e caso exista o resíduo, se as quantidades encontram-se dentro do limite estabelecido pela Anvisa.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido em esquema fatorial (2×4) +1, sendo avaliados dois herbicidas (glyphosate e paraquat) aplicados em quatro doses (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 L ha⁻¹) mais o tratamento controle (sem aplicação) no delineamento blocos casualizados.

As parcelas experimentais foram constituídas de quatro linhas de 6,0 m lineares, espaçadas em 0,50 m entre si. A área útil utilizada para as avaliações foi composta das duas linhas centrais da parcela, eliminando 1,0 m de cada extremidade. As especificações dos tratamentos empregados encontram-se na Tabela 1.

As panículas que seriam avaliadas foram cobertas com sacos de nylon perfurados para impedir o ataque de pássaros. Antes da aplicação estes sacos foram retirados e posteriormente foram recolocados.

Tabela 1. Doses dos herbicidas paraquat e glyphosate aplicados na dessecação pré-colheita de sorgo granífero.

Nome comum	Nome comercial	Dose	
		Ingrediente Ativo (g. i.a. ha ⁻¹) / Equivalente ácido (g e.a. ha ⁻¹)	Produto Comercial (L ha ⁻¹)
Paraquat	Gamoxone	100 g. i.a. ha ⁻¹	0,5
		200 g. i.a. ha ⁻¹	1
		400 g. i.a. ha ⁻¹	2
		800 g. i.a. ha ⁻¹	4
Glyphosate	Roundup	180 g e.a. ha ⁻¹	0,5
		360 g e.a. ha ⁻¹	1
		720 g e.a. ha ⁻¹	2
		1.440 g e.a. ha ⁻¹	4

A identificação do início da maturidade fisiológica das sementes foi realizada por meio de amostragem na fase grão farináceo e assim certificou-se que a fase de grão duro (maturidade fisiológica da semente de sorgo) ocorreria nas semanas seguintes. Desta forma, a dessecação química do sorgo foi feita no dia 16/02/2018, aos 102 dias após a semeadura.

A aplicação foi feita com pulverizador costal, pressurizado por CO₂ a 200 kPa de pressão, com barra com quatro pontas de jato plano tipo leque XR 110-02, espaçadas de 0,50 m e o volume de calda de 200 Lha⁻¹. A aplicação foi feita a uma

altura de 0,50 m das panículas. No dia da aplicação o dia estava ensolarado e não choveu.

As panículas foram colhidas manualmente 7 dias após a dessecação, juntamente com o tratamento controle (sem aplicação). As sementes de sorgo foram separadas manualmente das panículas e as impurezas foram retiradas com auxílio de peneira com 50 cm de diâmetro e malha da tela 3 mm x 6 mm. Posteriormente, as amostras foram levadas para o Laboratório de Química Analítica pertencente ao Departamento de Química/UFV.

1. Paraquat

1.1 Testes preliminares

Inicialmente foi testado o método de extração proposto por Rosado (2016), que consiste de uma etapa de “clean up” em 5 g da amostra de grão de sorgo triturado (Figura 3). Após o descarte do sobrenadante é adicionado 8 mL de metanol mais 2 mL de HCl 1,5 mol L⁻¹ ao sistema. A amostra foi então homogeneizada com o auxílio do Vortex por 15 segundos e submetida ao ultrassom por 10 minutos.

Posteriormente, o sistema foi aquecido a 60 °C por 15 minutos em banho termostático e, em seguida, levado para centrifuga por 5 minutos a 5000 rpm. Para evaporar o sobrenadante, utilizou-se ar comprimido e aquecimento a 60 °C. Então, a amostra foi reconstituída com 7 mL de água Milli-Q, diferentemente da metodologia proposta porque o volume proposto era adsorvido pela amostra rapidamente.

Por fim, a amostra foi filtrada em membrana de celulose com o auxílio de seringa de 5 mL para análise em HPLC-UV. Além disso, preparou-se uma solução estoque do padrão paraquat, na concentração de 1000 mg L⁻¹, pela solubilização do padrão paraquat (99,9% m/m) adquirido da Sigma-Aldrich em água destilada. A coluna utilizada no HPLC foi C18 de aço inox modelo Shimadzu VP-ODS (125 mm de comprimento e 4,6 mm diâmetro interno). A fase móvel foi composta por uma solução aquosa de H₃PO₄ 0,1% v/v e metanol na proporção 90:10 v/v. O fluxo foi de 0,2 mL min⁻¹, o volume de injeção de 5 µL e a temperatura de 25 °C. O comprimento de onda monitorado foi de 263 nm.

Neste primeiro teste, observou-se que o pico do paraquat saia logo no início, com aproximadamente 3 minutos e este pico incluía também o pico da amostra e por isso não era possível identificar a presença do composto na amostra contaminada.

Então, ao invés do metanol, optou-se por utilizar acetonitrila em concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100% na injeção do HPLC para o entendimento do comportamento das amostras. O problema notado anteriormente persistiu e avaliou-se outro método de extração, conhecido como Partição em Baixa Temperatura (PBT).

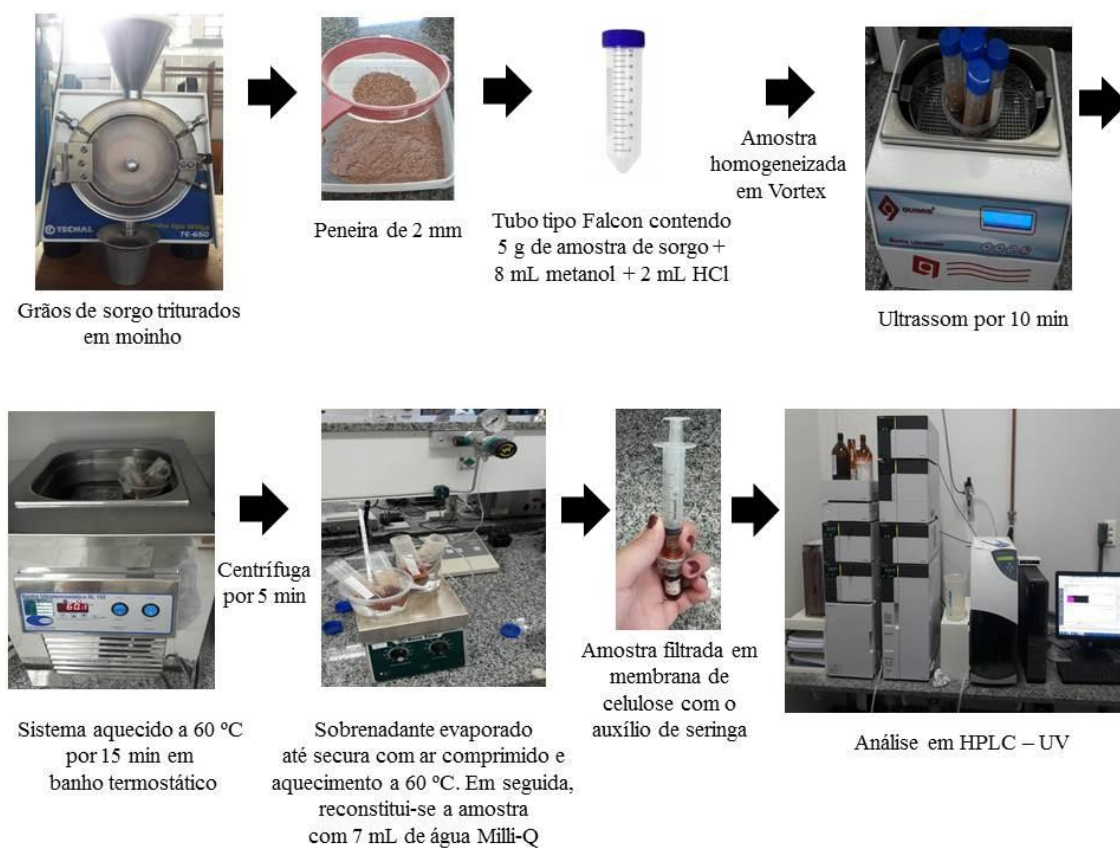


Figura 3. Método de extração adaptado de Rosado (2018)

1.2 No preparo da extração pelo método de Partição em Baixa Temperatura (PBT) utilizou-se 2 g de amostra de sorgo tritura e adicionou-se 5 mL de HCl 1,5 mol L⁻¹ mais 4 mL de acetonitrila. Cada amostra foi agitada por 1 minuto no Vortex e, posteriormente colocada na centrífuga por 5 minutos a 5000 rpm. Para o preparo da amostra contaminada com paraquat adicionou-se 80 µl do padrão. As amostras foram então levadas ao freezer (-20 °C) para congelamento por 24 horas (Figura 4).

Em seguida, a parte do sistema com acetonitrila foi retirada com o auxílio de pipeta e colocada em um béquer para evaporar a 40° C. Posteriormente, a amostra foi ressuspenso com 2 mL de água Milli-Q e filtrada em membrana de celulose com o auxílio de seringa de 5 mL para análise em HPLC-UV. As condições

cromatográficas foram idênticas ao teste descrito no item 1.1, contudo utilizou-se apenas acetonitrila na injeção, sendo testada também em diferentes concentrações.

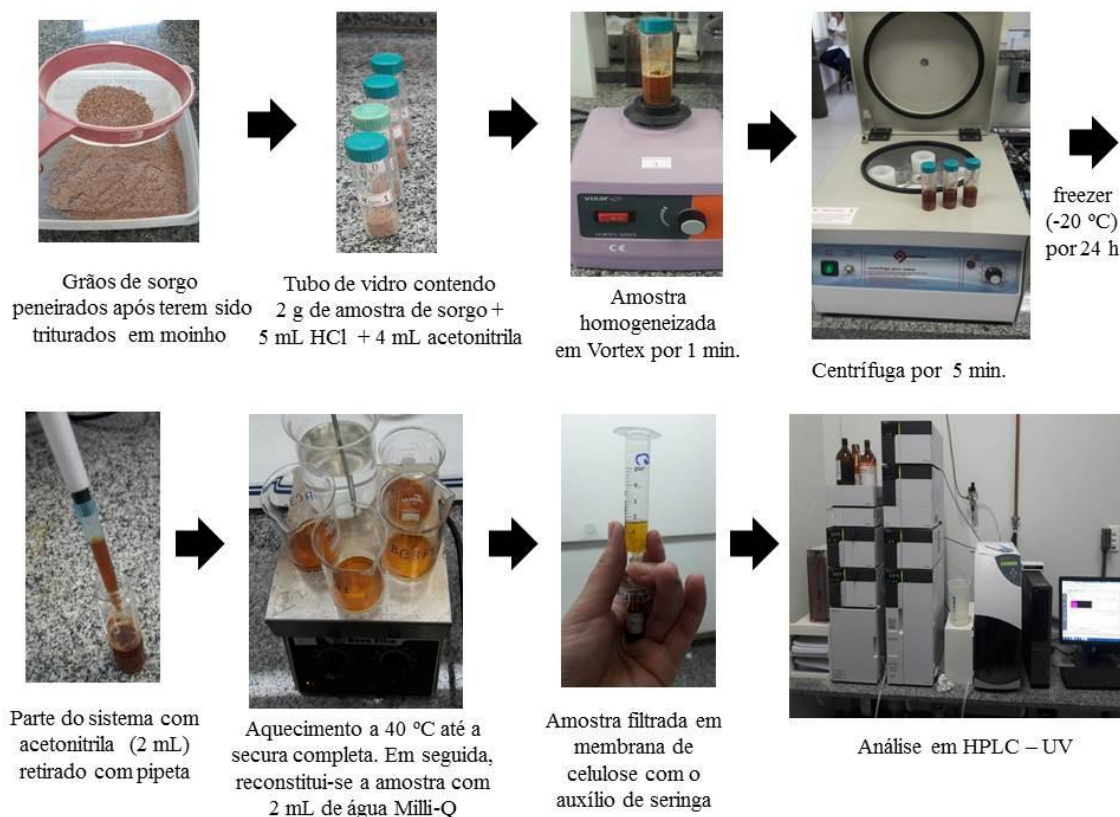


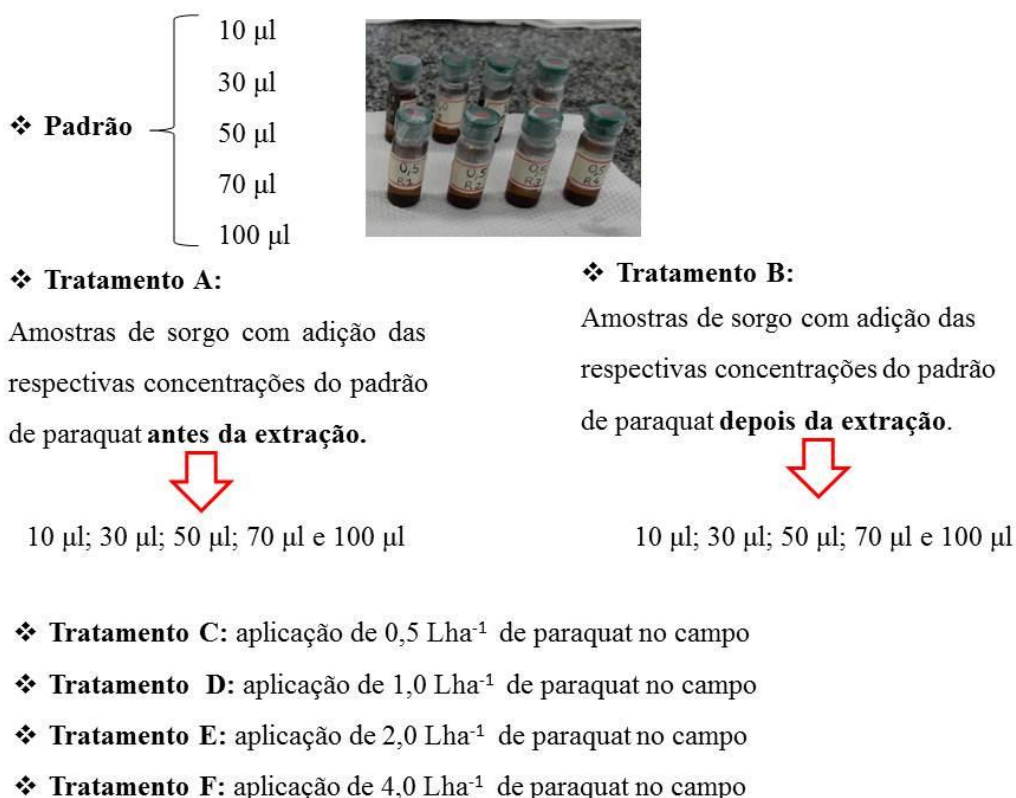
Figura 4. Método de extração de Partição em Baixa Temperatura

Todavia, o fato do pico do paraquat estar junto com a amostra também não foi solucionado, provavelmente devido à presença de coextrativos. Então, adicionou-se sílica na extração para reduzir a influência desses interferentes. Novas amostras foram preparadas utilizando o método PBT com adição de 1 grama de sílica. Entretanto, essa adaptação não surtiu o efeito desejado. Assim, optou-se por trocar a coluna para uma de mesmo modelo, porém com dimensões de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro.

Com o uso da nova coluna as amostras foram testadas na temperatura de 35 °C com fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e injeção de 20% de acetonitrila. Nestas condições, o comportamento das amostras contaminadas com o padrão manteve o mesmo problema de não separar o pico. Contudo, obteve-se o melhor resultado para o cromatograma do padrão paraquat.

1.3 Preparo de amostra para a técnica de MCR

Diante das dificuldades encontradas e do insucesso com as metodologias avaliadas nos testes preliminares, optou-se por utilizar a técnica de MCR (Multivariate Curve Resolution). Para isto, foram preparados 3 tratamentos com 5 níveis de concentração cada, conforme o esquema abaixo:



No preparo das concentrações do padrão utilizou-se a mesma solução (1000 mg/L de paraquat) preparada desde o início dos testes preliminares. Cada quantidade da solução foi adicionada de acordo com a concentração desejada (10 µl; 30 µl; 50 µl; 70 µl e 100 µl) e o volume total (2 mL) completado com água Milli-Q.

Para o tratamento A, cada concentração do padrão foi adicionada na amostra de sorgo controle (sem contaminação com paraquat) logo após a pesagem de 2 g da amostra. As demais etapas foram iguais aos dos tratamentos C, D, E e F; de acordo com a metodologia consolidada no método PBT, conforme a Figura 2.

Em todos os tratamentos, incluindo as concentrações do padrão, foram preparadas 3 repetições para cada amostra, totalizando-se 57 vials. Realizou-se um sorteio para a casualização da sequência de preparo das amostras, incluindo todos os

tratamentos. Esta mesma ordem, escolhida de forma aleatória, foi mantida no momento da injeção em HPLC-UV.

Para o tratamento B, as concentrações do padrão foram adicionadas nos vials antes da filtragem da amostra. As etapas anteriores foram as mesmas dos tratamentos C, D, E e F. Este procedimento foi feito com o intuito de investigar se o paraquat estava sendo perdido no método de extração.

Finalmente, as 57 amostras foram analisadas em HPLC-UV. A coluna utilizada foi C18 de aço inox modelo Shimadzu VP-ODS (25 cm de comprimento). A fase móvel foi composta por uma solução aquosa de H_3PO_4 0,1% v/v. Injetou-se 20% de acetonitrila. O fluxo foi de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, o volume de injeção de $5 \mu\text{L}$ e a temperatura de 35°C . O comprimento de onda monitorado foi de 263 nm.

Os dados foram então analisados utilizando-se a técnica MCR (Multivariate Curve Resolution). Complementar a esta análise, quantificou-se o resíduo do paraquat por meio de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com limite de detecção de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ no laboratório da empresa Merieux Nutrisciences. Foram enviados para análise 100 g de grãos de sorgo de cada tratamento.

2. GLYPHOSATE

Em virtude da escassez de informações sobre a análise de resíduo de glyphosate e da dificuldade, tanto na metodologia quanto no custo, relatado por especialistas sobre este herbicida, tornou-se inviável realizar esta análise no laboratório da Universidade Federal de Viçosa.

Desta forma, optou-se por contratar os serviços da mesma empresa (Merieux Nutrisciences). No total foram analisadas 15 amostras de 100 g de grãos de sorgo cada, sendo 3 repetições para cada tratamento (testemunha e os tratamentos nas doses 0,5; 1,0; 2,0 e $4,0 \text{ L ha}^{-1}$ de glyphosate). A determinação foi feita por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com limite de detecção de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Foi possível afirmar que todos os tratamentos que receberam aplicação de paraquat na dessecação pré-colheita apresentaram resíduo deste produto no grão, independente da dose aplicada (Tabela 2). Isto porque a área padronizada corresponde àquela relacionada à área comparada do padrão e, assim, os valores indicaram coincidência nesses picos e, portanto presença do composto avaliado. Entretanto, não foi possível indicar qual tratamento apresentou maior quantidade do resíduo porque não houve correlação entre as doses aplicadas e as áreas encontradas pela técnica de MCR. Essa dificuldade deve-se ao fato do método de extração não ser capaz de separar eficientemente o composto paraquat dos coextrativos do grão.

Tabela 2: Área padronizada para os tratamentos de acordo com a análise Multivariate Curve Resolution (MCR).

Tratamento	Área padronizada
Paraquat 0,5 Lha ⁻¹	3,12
Paraquat 0,5 Lha ⁻¹	6,20
Paraquat 0,5 Lha ⁻¹	10,74
Paraquat 1,0 Lha ⁻¹	4,72
Paraquat 1,0 Lha ⁻¹	8,26
Paraquat 1,0 Lha ⁻¹	14,71
Paraquat 2,0 Lha ⁻¹	5,05
Paraquat 2,0 Lha ⁻¹	9,90
Paraquat 2,0 Lha ⁻¹	6,97
Paraquat 4,0 Lha ⁻¹	9,24
Paraquat 4,0 Lha ⁻¹	6,34
Paraquat 4,0 Lha ⁻¹	6,69

Em relação à análise de quantificação do resíduo de paraquat, considerando o limite de quantificação de 0,02 mg Kg⁻¹, observou-se que apenas a aplicação até 1 L ha⁻¹ de paraquat é segura, pois a legislação estabelece o LMR de 0,1 mg Kg⁻¹ para este ingrediente ativo (Anvisa, 2008). Portanto, somente a aplicação da dose 0,5 de paraquat atenderia a recomendação para aplicação em sorgo granífero (Figura 5). No

Brasil, nas culturas da soja e do milho o LMR é o mesmo que para o sorgo ($0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$) enquanto que em outros grãos há uma variação; arroz ($0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), feijão ($0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$) e trigo ($0,01 \text{ mg Kg}^{-1}$) (Brasil, 2017). A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura estabelece o LMR de $0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$ para sorgo e milho; $0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$ para arroz e $0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ para soja (FAO, 2013).

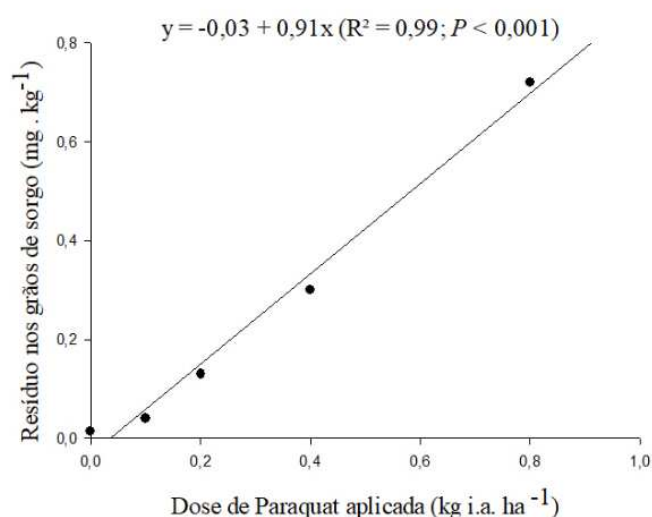


Figura 5. Resíduo de paraquat em grãos de sorgo granífero em função da dose aplicada na dessecação pré-colheita.

Na figura 6 são apresentados os cromatogramas dos extratos de grãos sorgo após a dessecação pré-colheita com paraquat. Há escassez de estudos sobre resíduos de paraquat em alimentos devido à dificuldade de execução dos métodos de quantificação (Garcia et al., 2018, Tsen et al., 2019). No sorgo, uma das pesquisas mais relevantes foi realizada por Gigax & Burnside (1976) com aplicação de $1,12 \text{ kg ha}^{-1}$ de paraquat, que resultaram na detecção de resíduos nos grãos que variaram entre $0,08$ e $0,36 \text{ mg Kg}^{-1}$. Na soja, Gomes et al. (2003) não encontraram resíduo de paraquat em grãos utilizando cromatografia gasosa, com sensibilidade do método de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$. E, por outro lado, quando são encontrados trabalhos atuais que obtiveram sucesso na quantificação de resíduo de paraquat como Pizzutti et al. (2016), que testaram feijão-caupi, por ser uma matriz diferente do sorgo, o mesmo método não se aplicaria.

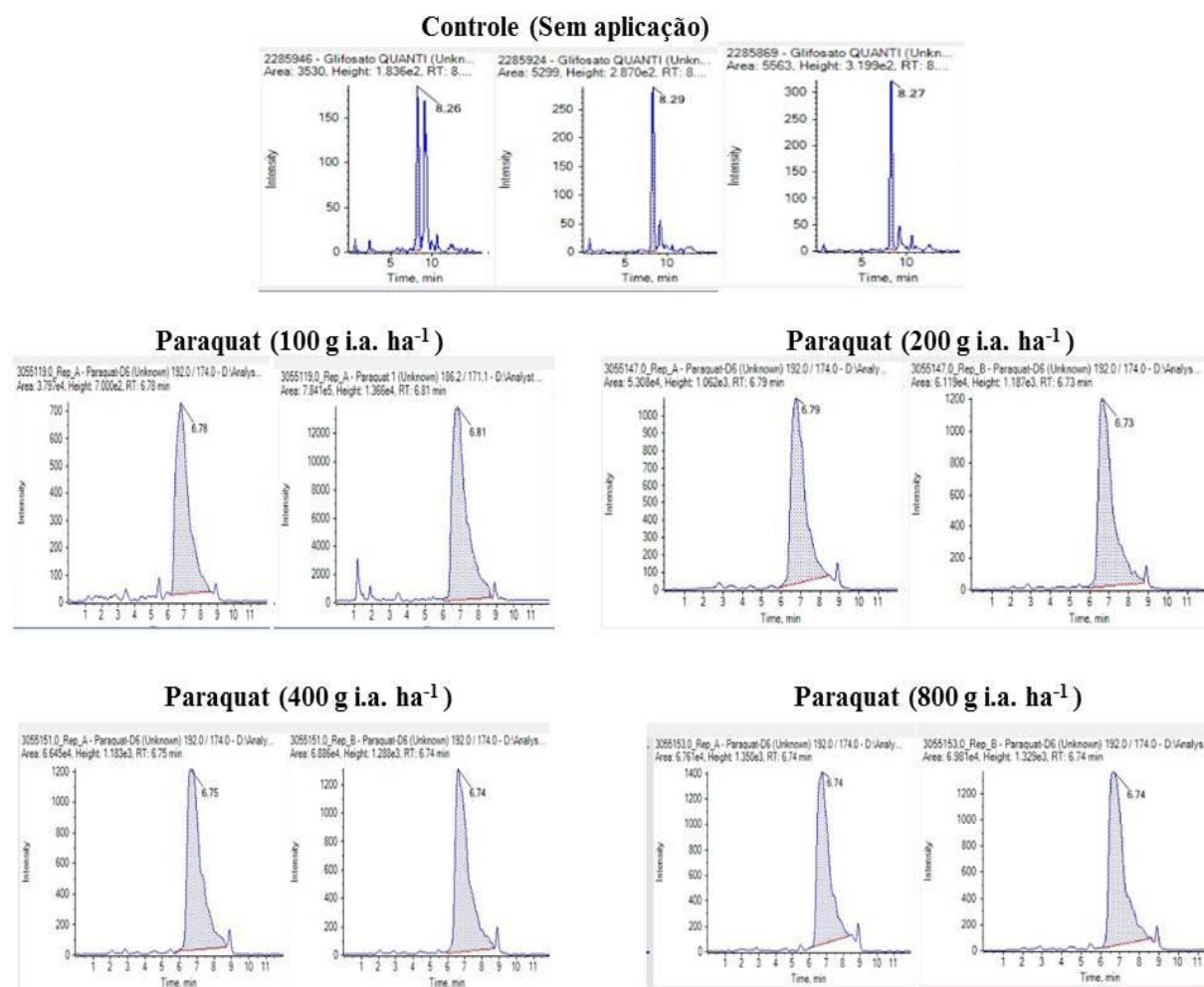


Figura 6. Cromatogramas de extratos de grãos de sorgo granífero sem aplicação de herbicida e após a dessecação pré-colheita com paraquat nas doses 100, 200, 400 e 800 g i.a. ha⁻¹.

Segundo Martins (2013), o paraquat causa neurotoxicidade, uma vez que os radicais livres são formados pela redução incompleta do oxigênio, gerando espécies reativas de oxigênio que apresentam alta reatividade para outras moléculas, principalmente lipídeos, proteínas de membrana celular e DNA. Como o cérebro possui baixos níveis de enzimas antioxidantes e um conteúdo lipídico elevado, torna-se suscetível ao ataque de espécies reativas de oxigênio. Ciclos repetidos de redução e reoxidação do herbicida causam acúmulo de espécies de oxigênio reduzido que levam o organismo ao estresse oxidativo ou à peroxidação de gorduras (Souza & Machado, 2003).

A principal rota de exposição de humanos ao paraquat é ingestão acidental ou intencional, embora para trabalhadores que lidam com o produto, as principais rotas são a inalação e absorção dermal (Wen-Tien Tsai, 2013). Se ingerido, o paraquat provoca sensação de queimação na boca e garganta, resultando em náusea, vômito, diarreia, perda de fluidos e eletrólitos, podendo levar à morte (Delirrad et al., 2015). Contudo, a principal preocupação com paraquat atualmente é o risco de desenvolver a doença de Parkinson, devido à exposição contínua e a altas doses (Anvisa, 2016). Quando convertido no cátion monovalente, o paraquat torna-se um substrato para o transportador de dopamina e é acumulado nos neurônios da dopamina, onde induz estresse oxidativo e citotoxicidade, desencadeando a doença de Parkinson (Berry et al., 2010; Rappold et al., 2011).

Além disso, há estudos que mostram que a exposição ao paraquat alcança os testículos afetando os espermatozóides e provoca mutação somática *in vivo*, causando mutação gênica das células germinativas (Honbou et al, 2003; D'Souza et al, 2006). Esses efeitos podem desencadear consequências graves como alterações na fertilidade, malformações, morte embrionária, desordens neurológicas, anormalidades congênitas, inclusive desordens multifatoriais com manifestação tardia, como doença do coração, câncer, hipertensão e diabetes, representando alto risco à saúde da população exposta (Park et al., 2009; Anvisa, 2016).

O uso do paraquat na cultura do sorgo, assim como abacate, abacaxi, aspargo, beterraba, cacau, coco, couve, pastagens, pera, pêssego, seringueira e uva foi proibido (Anvisa, 2017). Por outro lado, o uso do paraquat é permitido no Brasil em pós-emergência e dessecação pré-colheita para as culturas de algodão, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo. Porém, este ingrediente ativo será proibido no Brasil a partir de 22 de setembro de 2020, em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa, conforme dispõe a Resolução RDC nº 177, de 21 de setembro de 2017, publicada no Diário Oficial da União de 22 de setembro de 2017.

Em relação ao glyphosate, independente da dose aplicada, os resíduos encontrados nos grãos estão muito abaixo do LMR (Figura 6) determinado pela legislação que é de 10 mg kg^{-1} de acordo com recomendação da Anvisa (Anvisa, 2019). Assim, a aplicação de doses até $4,0 \text{ L ha}^{-1}$ desse ingrediente ativo não apresenta riscos de contaminação acima do limite estabelecido pela Anvisa, se comercializado como grão. Entretanto, conforme observado por Barros et al. (2019),

o glyphosate reduz a germinação das sementes de sorgo nas mesmas doses avaliadas. Portanto, o uso desse produto depende da finalidade a que se destina o sorgo granífero. Deve-se considerar ainda que houve ajuste de equação linear positiva com o incremento da dose de glyphosate, ou seja, quanto maior a dose aplicada, maior o resíduo no grão.

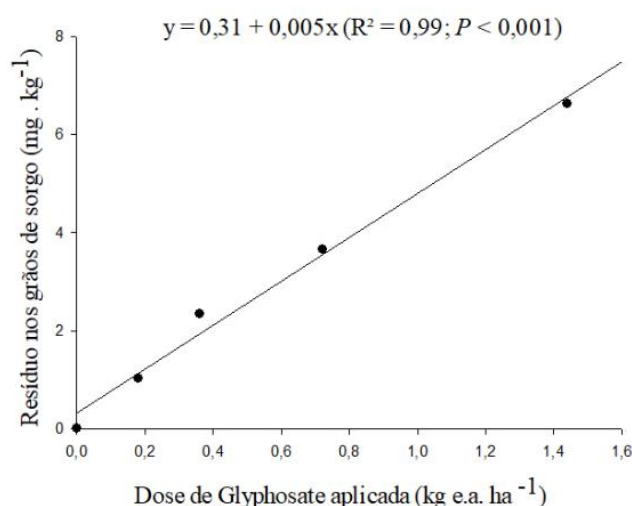


Figura 7. Resíduo de glyphosate em grãos de sorgo granífero em função da dose aplicada na dessecação pré-colheita.

Os resultados de resíduo nos grãos de sorgo divergem de Bohm et al. (2008), que avaliaram os resíduos de glyphosate nos grãos de soja. Esses autores verificaram que no tratamento em que se realizou uma aplicação de 960 g i.a. ha⁻¹ (28 dias após o plantio), a concentração do resíduo detectado foi de 19 mg kg⁻¹, enquanto que, naquele em que foram realizadas duas aplicações (28 e 56 dias após o plantio) com a mesma dose, a contaminação aumentou para 36 mg kg⁻¹ do resíduo. Além da diferença na matriz, por se tratarem de grãos diferentes, é conhecido que a metabolização da molécula na planta é dependente, além do genótipo, das condições edafoclimáticas durante o cultivo.

A translocação de glyphosate segue a mesma via dos açúcares produzidos na fotossíntese, sendo deslocados da localização de aplicação nas partes da planta com alta atividade metabólica (Duke & Poweles, 2008). Como o glyphosate se transloca para partes com alta atividade metabólica, existe a possibilidade de se acumular sementes em desenvolvimento (McNaughton et al. al., 2015). Perboni et al. (2018) avaliaram os herbicidas glufosinate, glyphosate, paraquat e paraquat + diuron na

dessecação pré-colheita de trigo; e encontraram quantidades de resíduo de 0,09 mg kg⁻¹ na aplicação de glyphosate e 0,03 mg kg⁻¹ para paraquat. Assim, esse mesmos autores concluíram que produtos sistêmicos acumulam-se mais nas sementes de trigo. Na soja, o processamento ou o cozimento para consumo humano e animal reduz a praticamente zero a possibilidade de detecção de resíduos de glyphosate e AMPA. Além disso, a aplicação do herbicida em pós-emergência na soja Roundup Ready[®] de acordo com as recomendações técnicas assegura que o nível de resíduos do herbicida fique abaixo do LMR estabelecido no Brasil pela Anvisa (Anvisa, 2003).

O glyphosate inibe a enzima EPSPS (5-enolpiruvato-chiquimato-3-fosfato sintase) da via metabólica do ácido chiquímico, impedindo a síntese de determinados aminoácidos essenciais ao crescimento das plantas (Duke & Powles, 2008). Contudo, a via biossintética do ácido chiquímico não ocorre em animais e assim, a fonte dos aminoácidos essenciais como tirosina, triptofano e fenilalanina são obtidos na ingestão de vegetais (Amarante Junior et al., 2002). Por isso, o glyphosate é considerado seguro quando comparado a outros princípios ativos em animais e humanos.

Na figura 8 são apresentados os cromatogramas dos extratos de grãos sorgo após a dessecação pré-colheita com glyphosate. Tanto o glyphosate quanto o AMPA (ácido aminometil fosfônico), subproduto da degradação, são considerados na análise de resíduos e regulamentações e a concentração da soma dos dois varia amplamente, de 0,1–100 mg kg⁻¹ em leguminosas, 0,1–25 mg kg⁻¹ em cereais e arroz, 0,1–28 mg kg⁻¹ em sementes oleaginosas e 1–344 mg kg⁻¹ em vários tipos de forragens. O limite de resíduo máximo de glyphosate mais AMPA em produtos agrícolas também variam amplamente, de 0,05 mg kg⁻¹ no leite, 0,1mg kg⁻¹ na maioria dos produtos vegetais, 10–20 mg kg⁻¹ em sementes e até 500 mg kg⁻¹ em forragem (Van Bruggen et al., 2018). Enquanto outros pesticidas são geralmente permitidos nas plantas comestíveis em níveis entre 0,01 e 0,1 ppb, o glyphosate e seu metabólito ácido-aminometilfosfônico (AMPA) tem os limites máximo de resíduos entre os maiores, de até 500 ppm (glyphosate + AMPA), autorizado em alguns alimentos (Mesnage et al., 2015).

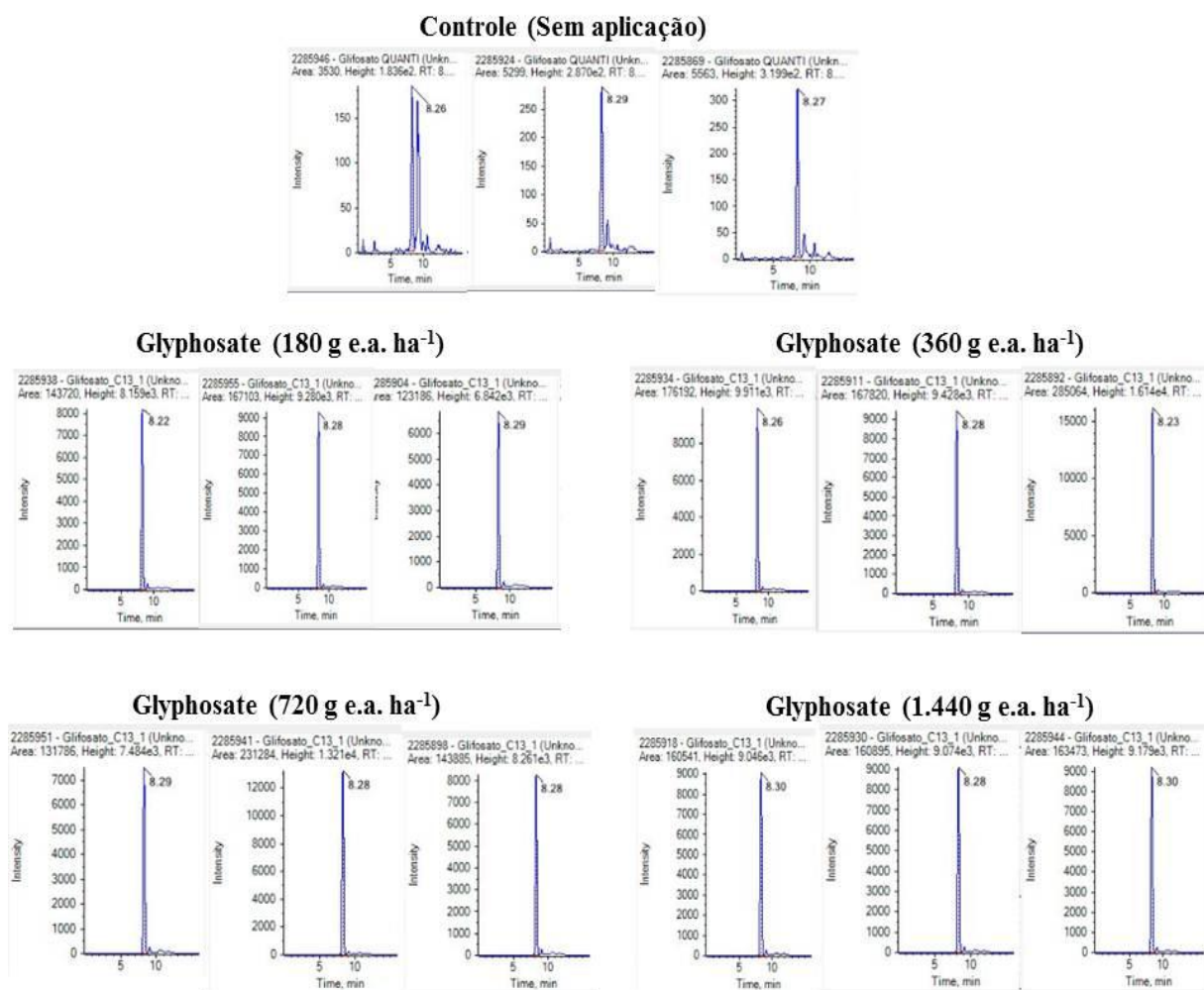


Figura 8. Cromatogramas de extratos de grãos de sorgo granífero sem aplicação de herbicida e após a dessecação pré-colheita com glyphosate nas doses 180, 360, 720 e 1.440 g e.a. ha⁻¹.

Existem pesquisas que indicam que herbicidas a base de glyphosate podem ser tóxicos abaixo do limite mínimo recomendado para efeitos tóxicos crônicos observáveis. Esses efeitos incluem efeitos teratogênicos, tumorigênicos e hepatorenaís (Bai & Ogbourne, (2016)). As causas poderiam ser explicadas pelo efeito de desacoplamento na fosforilação oxidativa e na inibição citocromos P450 ou enzimas energéticas e metabólicas por glyphosate, causando ruptura endócrina, estresse oxidativo e dano celular, juntamente com possíveis alterações epigenéticas, causando alterações que depende da dose e do tempo de exposição ao ingrediente ativo. Alguns efeitos foram detectados na faixa recomendada ingestão diária aceitável. Em 2015 a Organização Mundial da Saúde reclassificou o herbicida

glyphosate como provável cancerígeno a humanos devido à vários relatos de potenciais efeitos colaterais deste produto (Van Bruggen et al., 2018).

Por outro lado, no Canadá, o último relatório da Health Canada's Pest Management Regulatory Agency (PMRA) sobre o glyphosate não trouxe restrições de uso para o ingrediente ativo relacionadas à saúde, desde que os produtos formulados sejam utilizados conforme as instruções de uso (PMRA, 2017). Esse órgão afirma que o glyphosate não é cancerígeno ou mutagênico, a quantidade de resíduos encontrada em água e alimentos não representa risco para a população e os riscos ocupacionais e residenciais não são uma preocupação desde que os produtos contendo glyphosate sejam utilizados de acordo com as instruções do rótulo. Nos Estados Unidos, a United States Environmental Protection Agency (USEPA), em seus últimos relatórios de reavaliação, também considerou que o glyphosate não é carcinogênico, mutagênico ou tem qualquer efeito sobre o desenvolvimento embrionário (USEPA, 2020). Assim também na Europa, a European Food Safety Authority (EFSA) não considerou o produto carcinogênico, teratogênico ou desregulador endócrino (EFSA, 2015).

Conclusões

A dessecação em pré-colheita de sorgo granífero com glyphosate e paraquat nas doses de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 L ha⁻¹ deixa resíduo nos grãos.

A contaminação causada pela aplicação de 0,5 L ha⁻¹ de paraquat em sorgo granífero está dentro do limite máximo de resíduo estabelecido pela Anvisa.

Glyphosate aplicado em sorgo granífero, mesmo em doses elevadas como 1.440 g e.a. ha⁻¹, deixa resíduo abaixo do limite máximo de resíduo estabelecido pela Anvisa. Portanto, é o produto que oferece menor risco de contaminação do grão quanto utilizando em pré-colheita visando à dessecação.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Química Analítica, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, à doutoranda Mariana e à Profa. Maria Eliana e ao Prof. Reinaldo Teófilo por toda a ajuda nas análises e conhecimento compartilhado.

Ao Laboratório de Biologia Molecular, pertencente ao Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Especialmente, à técnica de laboratório Andressa, pelo auxílio na utilização do HPLC e ao Prof. Márcio Barbosa pelo suporte nas análises.

Referências bibliográficas

AMARANTE JUNIOR, O. P. D., SANTOS, T. C. R. D., BRITO, N. M., & RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

ANDREOTTI, G., KOUTROS, S., HOFMANN, J. N., SANDLER, D. P., LUBIN, J. H., LYNCH, C. F., ... SILVERMAN, D. T. **JNCI: Journal of the National Cancer Institute**, v. 110, n. 5, p. 509-516, 2018.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos), 2001. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para#:~:text=Programa%20de%20An%C3%A1lise%20de%20Res%C3%ADduos,chegam%20%C3%A0%20mesa%20do%20consumidor>. Acesso em 13 jun. 2020.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Monografia GO1 Glifosato da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2003. Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em 12 jun. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos), 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/446359/Programa+de+An%C3%A1lise+de+Res%C3%ADduos+de+Agrot%C3%B3xicos+-+Relat%C3%B3rio+2012+%282%C2%BA+etapa%29/3bc220f9-8475-44ad-9d96-cbbc988e28fa>. Acesso em 13 jun. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos), 2001. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para#:~:text=Programa%20de%20An%C3%A1lise%20de%20Res%C3%ADduos,chegam%20%C3%A0%20mesa%20do%20consumidor>. Acesso em 13 jun. 2020.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). NOTA TÉCNICA Nº 23/2018/SEI/CREAV /GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117833/Nota+t%C3%A9cnica+23+de+2018+-+Glyphosate/faac89d6-d8b6-4d8c-8460-90889819aaf7>. Acesso em 12 jun. 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Proibição do ingrediente ativo paraquat. Resolução RDC nº 177, de 21 de setembro de 2017, publicada no Diário Oficial da União de 22 de setembro de 2017. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/P01%2B%2BParaquate.pdf/0ec98b27-1b1f-49de-b788-7bbaa9dfb191>. Acesso: 20 jun. 2020

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos). **Relatório das amostras analisadas no período 2017-2018. Primeiro ciclo do Plano Purianual 2017-2020.** Gerência Geral de Toxicologia. Brasília, 2019. Disponível em:

http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+P+ARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9. Acesso: 10 jun. de 2020.

BAI, S. H., & OGBOURNE, S. M. Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 18988-19001, 2016.

BALTAZAR, T., DINIS-OLIVEIRA, R. J., DUARTE, J. A., DE LOURDES BASTOS, M., CARVALHO, F. Paraquat research: do recent advances in limiting its toxicity make its use safer?. **British journal of pharmacology**, v. 168, n. 1, p. 44-45, 2013.

BAYLIS, A. D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 56, n. 4, p. 299-308, 2000.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 3, 2016.

BERRY, C., LA VECCHIA, C., NICOTERA, P. Paraquat and Parkinson's disease. **Cell Death & Differentiation**, v. 17, n. 7, p. 1115-1125, 2010.

BOERIS, V.; ARANCIBIA, J. A.; OLIVIERI, A. C. **Anal. Chim. Acta**, 814, 23, 2014.

BOHM, G. M. B., GENOVESE, M. I., PIGOSSO, G., TRICHEZ, D., ROMBALDI, C. V. Resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico e teores de isoflavonas em soja BRS 244 RR e BRS 154. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 192-197, 2008.

BROMILOW, R. H. Paraquat and sustainable agriculture. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 60, n. 4, p. 340-349, 2004.

CHINTA, S. J., WOODS, G., DEMARIA, M., RANE, A., ZOU, Y., MCQUADE, A., ... ANDERSEN, J. K. Cellular senescence is induced by the environmental neurotoxin paraquat and contributes to neuropathology linked to Parkinson's disease. **Cell reports**, v. 22, n. 4, p. 930-940, 2018.

CRESSEY, D. Widely used herbicide linked to cancer. **Nature**, v. 24, p. 1-3, 2015.

DELIRRAD, M., MAJIDI, M., BOUSHEHRI, B. Clinical features and prognosis of paraquat poisoning: a review of 41 cases. **International journal of clinical and experimental medicine**, v. 8, n. 5, p. 8122, 2015.

D'SOUZA, U. J. A., NARAYANA, K., ZAIN, A., RAJU, S., NIZAM, H. M., NORIAH, O. Dermal exposure to the herbicide-paraquat results in genotoxic and cytotoxic damage to germ cells in the male rat. **Folia morphologica**, v. 65, n. 1, p. 6-10, 2006.

DUKE, S. O., POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 4, p. 319-325, 2008.

EFSA. **European Food Safety Authority**. Disponível em: <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/glyphosate>. Acesso 17 jun. 2020.

FAO (2005) Glyphosate (158), Pesticide residues in food. FAO plant production and protection paper 183. **Joint FAO/WHO Meetings on Pesticide Residues, Food and Agriculture Organisation**, Rome, Italy, pp. 122–144. <http://www.fao.org/docrep/009/a0209e/a0209e0d.htm#bm13>. Accessed 22 jul. 2020.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Pesticide Residues : Maximum Residue Limits, 2013. Disponível em: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/tha166261.pdf>. Acesso: 21 jul. 2020.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Summary Report from the May 2016 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Disponível em: <https://www.who.int/foodsafety/jmprsummary2016.pdf?ua=1>. Acesso: 12 jun. 2020.

GARCÍA, D. A., GALO, M. J., VELÁSQUEZ, H., CALDERON, G., PONCE, H. D. Determinación de residuos de paraquat en lechuga y repollo cultivados en Lepaterique mediante HPLC-DAD. **Portal de la Ciencia**, n. 15, p. 33-48, 2018.

GARP (Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas). Critérios mínimos para a condução de estudos de resíduos: manual GART. Rio de Janeiro: Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas, 2002. 117 p.

GIRARD, A. L. & AWIKA, J. M. Sorghum polyphenols and other bioactive components as functional and health promoting food ingredients. **Journal of Cereal Science**, v. 84, p. 112-124, 2018.

GIGAX, D. R.; BURNSIDE, O. C. Chemical Desiccation of Grain Sorghum 1. **Agronomy Journal**, v. 68, n. 4, p. 645-649, 1976.

GOLDMAN, S. M., KAMEL, F., ROSS, G. W., BHUDHIKANOK, G. S., HOPPIN, J. A., KORELL, M., ... CHADE, A. R. Genetic modification of the association of paraquat and Parkinson's disease. **Movement Disorders**, v. 27, n. 13, p. 1652-1658, 2012.

GOMES, J. C.; SOARES, L. F.; PEREIRA, C. A.; JHAM, G. N. Efeito do dessecante paraquat na qualidade da fração lipídica da soja. **Ciência e Agrotecnologia**, v.27, n.1, p.178-184, 2003.

HONBOU, K., SUZUKI, N. N., HORIUCHI, M., NIKI, T., TAIRA, T., ARIGA, H., INAGAKI, F. The crystal structure of DJ-1, a protein related to male fertility and Parkinson's disease. **Journal of Biological Chemistry**, v. 278, n. 33, p. 31380-31384, 2003.

JUAN, A.; TAULER, R. *Crit. Rev. Anal. Chem*, 36, 163, 2006.

MALINOWSKI, E. R. **Factor Analysis in Chemistry**, 3rd ed., Wiley: New York, 2002.

MARÇO, P. H.; POPPI, R. J.; SCARMINIO, I. S.; TAULER, R. *Food Chem*, 125, 1020, 2011.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências biológicas e da saúde**, v. 34, n. 2, p. 175-186, 2013.

MESNAGE, R., DEFARGE, N., DE VENDÔMOIS, J. S., SERALINI, G. E. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133-153, 2015.

MONSANTO. **The history of Roundup**. Disponível em: <https://www.roundup.ca/en/rounduphistory>. Acesso: 20 jul. 2020.

MCNAUGHTON, K. E., BLACKSHAW, R. E., WADDELL, K. A., GULDEN, R. H., SIKKEMA, P. H., GILLARD, C. L. Effect of application timing of glyphosate and saflufenacil as desiccants in dry edible bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Canadian Journal of Plant Science**, v. 95, n. 2, p. 369-375, 2015.

NEUE, UWE D.; EL FALLAH, M. ZOUBAIR. **HPLC columns: theory, technology, and practice**. New York: Wiley-VcH, 1997.

PARASTAR, H.; TAULER, R. **Anal. Chem**, 86, 286, 2014.

PARK, S. K., KANG, D., BEANE-FREEMAN, L., BLAIR, A., HOPPIN, J. A., SANDLER, D. P., ... ALAVANJA, M. Cancer incidence among paraquat exposed applicators in the Agricultural Health Study: a prospective cohort study. **International journal of occupational and environmental health**, v. 15, n. 3, p. 274-281, 2009.

PERBONI, L. T., AGOSTINETTO, D., VARGAS, L., CECHIN, J., ZANDONÁ, R. R., FARIAS, H. D. S. Produtividade, germinação e resíduo de herbicidas em sementes de trigo dessecado na pré-colheita. **Journal of Seed Science**, v. 40, n. 3, p. 304-312, 2018.

PIZZUTTI, I. R., VELA, G. M., DE KOK, A., SCHOLTEN, J. M., DIAS, J. V., CARDOSO, C. D., ... VIVIAN, R. Determination of paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation. **Food Chemistry**, v. 209, p. 248-255, 2016.

PMRA. **Health Canada's Pest Management Regulatory Agency**. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/pesticides-pest-management/decisions-updates/registration-decision/2017/glyphosate-rvd-2017-01.html#a2>. Acesso 17 jun. 2020.

QUEIROZ, V.A.V., MENEZES, C. B., BARROS, F.A.R., MARTINO, H.S.D. O sorgo na alimentação humana. **Embrapa Milho e Sorgo-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2015.

RAPPOLD, P. M., CUI, M., CHESSER, A. S., TIBBETT, J., GRIMA, J. C., DUAN, L., ... TIEU, K. Paraquat neurotoxicity is mediated by the dopamine transporter and organic cation transporter-3. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 51, p. 20766-20771, 2011.

PMRA. **Health Canada's Pest Management Regulatory Agency**. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/pesticides-pest-management/decisions-updates/registration-decision/2017/glyphosate-rvd-2017-01.html#a2>. Acesso 17 jun. 2020.

SANTOS, J. B., FERREIRA, E. A., REIS, M. R., SILVA, A. A., FIALHO, C. M. T., FREITA, M. A. M. Avaliação de formulações de glyphosate sobre soja Roundup Ready. **Planta Daninha**, v.25, n.1, 165-171, 2007.

SHERWANI, S.I., ARIF, I.A. AND KHAN, H.A. Modes of Action of Different Classes of Herbicides. In: Price, A., Kelton, J. and Sarunaite, L., Eds., **Herbicides, Physiology of Action, and Safety**, **InTech**, 165-186, 2015.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, 2003.

STEFOSKA-NEEDHAM, A., & TAPSELL, L. Considerations for progressing a mainstream position for sorghum, a potentially sustainable cereal crop, for food product innovation pipelines. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 249-253, 2020.

TAULER, R. **Chemom. Intell. Lab. Syst**, 30, 133, 1995.

TAULER, R.; SMILDE, A.; KOWALSKI, B. J. **Chemom . Intell. Lab. Syst.**, 9, 31, 1995.

THONGPRAKASANG, S., THIANANAWAT, A., RANGKADILOK, N., SURIYO, T., SATAYAVIVAD, J. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 129-136, 2013.

TSEN, C. M., YU, C. W., CHUANG, W. C., CHEN, M. J., LIN, S. K., SHYU, T. H., ... & CHUANG, C. Y. A simple approach for the ultrasensitive detection of paraquat residue in adzuki beans by surface-enhanced Raman scattering. **Analyst**, v. 144, n. 2, p. 426-438, 2019.

VACCARI, C., EL DIB, R., CAMARGO, J. L. V. Paraquat and Parkinson's disease: a systematic review protocol according to the OHAT approach for hazard identification. **Systematic reviews**, v. 6, n. 1, p. 98, 2017.

VAN BRUGGEN, A.H.C., HE, M.M., SHIN, K., MAI, V., JEONG, K.C., FINCKH, M.R. AND MORRIS JR, J.G. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, 616, p.255-268, 2018.

XU, C. J.; GOURVÉNEC, S.; LIANG, Y. Z.; MASSART, D.L. **Anal. Chim. Acta**, 575, 1, 2006.

WILLIAMS, G. M., KROES, R., MUNRO, I. C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory toxicology and pharmacology**, v. 31, n. 2, p. 117-165, 2000.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dessecação pré-colheita em sorgo biomassa apresenta potencial para agilizar as operações na entressafra das usinas e ser utilizado como matéria-prima de alto rendimento energético. Entretanto, o mercado ainda carece de materiais genéticos mais resistentes ao acamamento e recomendações técnicas de manejo da cultura que proporcionem aos produtores maior segurança na produtividade de matéria seca obtida. A aplicação do herbicida glyphosate mostrou-se bastante promissora principalmente para remoção da umidade do colmo das plantas. Contudo, deve-se ainda avaliar o sorgo biomassa em outras condições edafoclimáticas e com outras matérias genéticas para que a dessecação tenha maior embasamento científico. Uma dificuldade adicional é a questão operacional, visto que o material pode chegar a 6 m de altura. Assim, trabalhos com adaptação de máquinas também serão fundamentais.

Em relação ao sorgo granífero, este trabalho esclareceu informações importantes acerca do efeito do paraquat e do glyphosate sobre a eliminação da rebrota, qualidade das sementes e risco de contaminação com resíduos dos respectivos produtos aplicados. De forma geral, o glyphosate apresenta a vantagem de eliminar a rebrota e não contamina os grãos acima do limite máximo estabelecido pela Anvisa; mas compromete a qualidade fisiológica das sementes. Já o paraquat, é mais vantajoso na questão de preservar a germinação das sementes colhidas, porém oferece mais riscos de contaminação se o destino final for a comercialização dos grãos. Também, o paraquat permite dessecar sem eliminar a rebrota, o que pode ser vantajoso para formação de palhada no inverno, cobertura de solo ou mesmo a condução de novo ciclo a partir da rebrota. Logo, a dessecação pré-colheita de sorgo granífero deve levar em consideração o objetivo do produto. Ainda assim, o uso dos herbicidas precisa ser aprovado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para que a aplicação tenha respaldo da legislação com recomendações técnicas.