

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Comportamento no solo e eficiência no controle de plantas daninhas dos
herbicidas atrazine e terbuthylazine**

Elisa Maria Gomes da Silva
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

ELISA MARIA GOMES DA SILVA

**Comportamento no solo e eficiência no controle de plantas daninhas dos
herbicidas atrazine e terbuthylazine**

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: Francisco C. L. de Freitas

Coorientadores: Mariana B. T. Diniz
Ricardo A. de La Cruz
Paulo Roberto Cecon
Lucas H. B. Júnior

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

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

T

S586c
2025
Silva, Elisa Maria Gomes da, 1995-
Comportamento no solo e eficiência no controle de plantas
daninhas dos herbicidas atrazine e terbuthylazine / Elisa Maria
Gomes da Silva. – Viçosa, MG, 2025.
1 tese eletrônica (87 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Francisco Cláudio Lopes de Freitas.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Agronomia, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.464>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Herbicidas. 2. Triazina. 3. Ervas daninhas - Controle.
4. Cromatografia a líquido. 5. Solos - Movimento de herbicidas.
I. Freitas, Francisco Cláudio Lopes de, 1968-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Agronomia. Programa de
Pós-Graduação em Fitotecnia. III. Título.

CDD 22. ed. 632.954

ELISA MARIA GOMES DA SILVA

Comportamento no solo e eficiência no controle de plantas daninhas dos herbicidas atrazine e terbuthylazine

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: 16 de abril de 2025.

Assentimento:

Elisa Maria Gomes da Silva
Autora

Francisco Claudio Lopes de Freitas
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 24/07/2025 às 13:51:05 e pelo orientador em 25/07/2025 às 13:48:11. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **GJ91.9ZBV.74LV** e clique no botão 'Validar documento'.

Á Nossa Senhora de Guadalupe por sua intercessão

AGRADECIMENTOS

Terminar o doutorado, com certeza, é a conclusão de uma etapa que exige persistência e resistência para superar os desafios que surgem. Agradeço a Deus por colocar pessoas incríveis em meu caminho e a Nossa Senhora por toda a intercessão. Inicialmente, gostaria de agradecer ao Prof. Antônio Alberto e a Leonardo D'Antonino por me receberem, em 2014, no grupo de estudo e pesquisa em Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD), no qual permaneci até hoje. Ao prof. Francisco Cláudio, por aceitar me orientar em um momento de mudanças e me dar todo o suporte e apoio para conclusão do meu trabalho. À minha banca coorientadora: Mariana Diniz, por todos os conselhos sobre química e a vida; a Lucas Heringer, por ser minha conexão entre o campo e a universidade; ao Prof. Cecon, que me ensinou sobre estatística e a humanidade de um excelente profissional; e ao Prof. Ricardo, por toda a paciência ao revisar minha escrita. Aos demais membros da banca, Dr. Douglas Teixeira e Prof. Rubem, por aceitarem contribuir com meu trabalho. A todos os integrantes do MIPD, os que já passaram e deixaram sua história, e aos atuais, que sempre contribuíram para minhas pesquisas, em especial aos “filhos de Francisco”, Vicente e Valter, que realmente foram minha força nas coletas de solo, e às minhas eternas amigas Dilma e Lary, que sempre estiveram comigo. A todos os funcionários do Vale e do Aeroporto: Adão, Russo, Caruncho, Cleisson, José Roberto, Júlio Reis e Marlon, compartilhar manhãs ou tardes com vocês, seguidas por um café, foi maravilhoso. Às meninas da república "Pijamas", Lary, Ana, Karina e Sarah, por todo o apoio em casa, principalmente em forma de doce. Aos meus pais, João Oscar e Maria José, que sempre rezaram por mim; ao meu irmão Felipe e minha cunhada Lívia, que são meus exemplos na carreira acadêmica; e à minha irmã Elza, por sempre conversar comigo nas etapas de transição, desde a escolha do curso até o final do doutorado, suas palavras sempre foram o que eu precisava ouvir. Às minhas sobrinhas, Filipa e Manuela, por me fazerem querer ser o exemplo de vocês. E a toda a família e amigos que torceram por mim. E, por último, à Universidade Federal de Viçosa, que me mostrou que uma reta pode ser longa e, às vezes, difícil, mas que o caminho e o fim compensam.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

SILVA, Elisa Maria Gomes da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2025. **Comportamento no solo e eficiência no controle de plantas daninhas dos herbicidas atrazine e terbuthylazine.** Orientador: Francisco Claudio Lopes de Freitas. Coorientadores: Mariana Beatriz Teixeira Diniz, Ricardo Alcantara de La Cruz, Paulo Roberto Cecon e Lucas Heringer Barcellos Júnior.

O milho é o grão mais cultivado no mundo, essencial para a alimentação humana e animal, além de ter grande importância na indústria e na produção de biocombustíveis. A alta produtividade dessa cultura depende de diversos fatores, incluindo o controle eficiente de plantas daninhas, que competem por recursos e dificultam os tratos culturais. O controle químico é o mais empregado, sendo o atrazine um dos herbicidas mais utilizado devido à sua ação como inibidor do fotossistema II (PSII). No entanto, restrições ao seu uso foram impostas em diversos países devido à contaminação de águas subterrâneas e superficiais e aos riscos à saúde. O herbicida terbuthylazine, também inibidor do PSII, surge como uma alternativa ao atrazine. Suas características físico-químicas, como constante de dissociação ácida (pKa), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e solubilidade, diferentes do atrazine, indicam menor impacto ambiental sem comprometer o desempenho agrônomo. Dessa forma, este trabalho avaliou a sorção da atrazine e o terbuthylazine em cinco solos diferentes por cromatografia líquida de alta eficácia, além de analisar a eficiência no controle de plantas daninhas na cultura do milho e sua dissipação a campo por ensaios biológicos e cromatográficos. O terbuthylazine apresentou maior sorção do que o atrazine, influenciada pelo tipo e teor de argila, teor de matéria, capacidade de troca catiônica e cátions trocáveis. Isso resultou em maior persistência no solo e menor lixiviação, sendo encontrado até 10 cm aos 32 dias após a aplicação (DAA), enquanto o atrazine foi detectado até 40 cm de profundidade. Ambos os herbicidas foram eficazes no controle de plantas daninhas, tanto isolados quanto em mistura com nicosulfuron. Quando combinados com nicosulfuron (60 g i.a ha⁻¹), puderam ser utilizados na menor dose recomendada em bula: 1.500 g i.a ha⁻¹ para o atrazine e 700 g i.a ha⁻¹ para terbuthylazine. Diante dos resultados, conclui-se que o terbuthylazine é uma alternativa viável ao atrazine, apresentando menor potencial de impacto ambiental enquanto mantém a eficácia no controle de plantas daninhas na cultura do milho.

Palavras-chave: Triazinas; Inibidores do Fotossistema II; Cromatografia Líquida; Ensaio Biológico

ABSTRACT

SILVA, Elisa Maria Gomes da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2025. **Soil behavior and weed control efficiency of the herbicides atrazine and terbuthylazine.** Adviser: Francisco Claudio Lopes de Freitas. Co-advisers: Mariana Beatriz Teixeira Diniz, Ricardo Alcantara de La Cruz, Paulo Roberto Cecon and Lucas Heringer Barcellos Júnior.

Corn is the most widely cultivated grain worldwide, playing a crucial role in both human and animal nutrition, as well as being of significant importance to industry and biofuel production. The high productivity of this crop depends on several factors, including the effective control of weeds, which compete for resources and hinder crop management. Chemical control is the most commonly employed strategy, with atrazine being one of the most widely used herbicides due to its action as a photosystem II (PSII) inhibitor. However, restrictions on its use have been imposed in several countries due to groundwater and surface water contamination and associated health risks. The herbicide terbuthylazine, also a PSII inhibitor, emerges as an alternative to atrazine. Its distinct physicochemical properties—such as acid dissociation constant (pKa), octanol-water partition coefficient (Kow), and solubility—suggest a lower environmental impact without compromising agronomic performance. Therefore, this study evaluated the sorption of atrazine and terbuthylazine in five different soil types using high-performance liquid chromatography (HPLC), in addition to assessing weed control efficacy in corn and their field dissipation through bioassays and chromatographic analysis. Terbuthylazine exhibited greater sorption than atrazine, influenced by clay type and content, organic matter content, cation exchange capacity, and exchangeable cations. This resulted in higher soil persistence and reduced leaching, with terbuthylazine detected up to 10 cm depth at 32 days after application (DAA), whereas atrazine was detected at depths up to 40 cm. Both herbicides were effective in controlling weeds, either when applied alone or in combination with nicosulfuron. When combined with nicosulfuron (60 g a.i. ha⁻¹), both herbicides were effective at the lowest label-recommended doses: 1,500 g a.i. ha⁻¹ for atrazine and 700 g a.i. ha⁻¹ for terbuthylazine. Based on the results, it is concluded that terbuthylazine is a viable alternative to atrazine, presenting lower environmental risk while maintaining weed control efficacy in corn cultivation.

Keywords: Triazines; Photosystem II Inhibitors; Liquid chromatography; Bioassay

Sumário

Introdução geral	8
Referências	12
Capítulo 1. Sorção e dessorção dos herbicidas atrazine e terbuthylazine em solos com características distintas	16
Resumo	17
1. Introdução	18
2. Material e métodos	19
3. Resultados	25
4. Discussão	32
5. Conclusão	34
Referências	35
Capítulo 2. Eficiência dos herbicidas atrazine e terbuthylazine no controle de plantas daninhas na cultura do milho	42
Resumo	43
1. Introdução	44
2. Material e Métodos	45
3. Resultados	50
4. Discussão	59
5. Conclusão	61
Referências	62
Capítulo 3. Persistência e risco de lixiviação dos herbicidas terbuthylazine e atrazine em condições de campo	69
Resumo	70
1. Introdução	71
2. Material e métodos	72
3. Resultados	78
4. Discussão	82
5. Conclusões	84
Referências	85

Introdução geral

O milho é a cultura de grãos mais cultivada no mundo (FAO 2024), destacando-se por sua importância na alimentação humana e animal, além de matéria-prima para diversos produtos industriais (Morô; Fristsche-Neto, 2017) e na produção de combustíveis, como etanol (Salla et al., 2010). A expectativa de produção de milho no Brasil é de 2024/2025 é de 119,7 milhões toneladas em área de 21 milhões de hectares, com produtividade média de 5,7 ton ha⁻¹ (CONAB, 2024).

A obtenção de altas produtividades de milho está relacionada com a escolha correta do cultivar ou híbrido, adubação equilibrada, plantio na época adequada, controle de pragas, doenças e de plantas daninhas. Essas plantas competem por recursos necessários para o crescimento e produtividade da cultura, podendo reduzir o rendimento e a qualidade dos grãos, além de causar maturação desuniforme, servir de hospedeira para pragas e doenças, ocasionar perdas e dificultar/inviabilizar a colheita (Silva et. al, 2017).

Diversos métodos podem ser utilizados para o controle de plantas daninhas, como o controle mecânico, cultural, físico e químico, sendo este último o mais utilizado (Harker; O'Donovan, 2013; Pontes Junior, 2022). No Brasil, os herbicidas mais utilizados são glyphosate, 2,4-D e atrazine (IBAMA, 2022, Merotto et al., 2022). O atrazine (6-chloro-4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Figura 1) é um herbicida seletivo amplamente utilizado no milho, pois a cultura apresenta metabolismo diferencial.

O atrazine pertence ao grupo químico das triazinas e tem como mecanismo de ação a inibição do fotossistema II (PSII) (Grupo 5 – HRAC 2024) ligando-se a proteína D1 do PSII no sítio de ligação Q_b, o que interrompe o fluxo de elétrons para o fotossistema I. Quando isso acontece, a clorofila não retorna ao seu estado anterior (sem carga), ficando mais carregada e reativa. Em uma situação normal, esse excesso de energia é dissipado pelos carotenoides. Entretanto, devido ao impedimento de transporte de elétrons, esse processo não é suficiente para dissipar toda a energia, o que resulta na formação de espécies reativas de oxigênio e radicais livres, iniciando a peroxidação dos ácidos graxos da membrana dos pigmentos. Devido ao rompimento dessa membrana, são observados como sintoma, clorose inicialmente nos espaços

entre as nervuras das folhas e posteriormente necrose das folhas (Giraldeli et al., 2024).

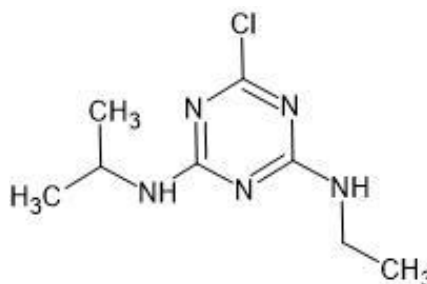


Figura1. Estrutura química do atrazine

Atrazine tem como característica coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) de 2,7, solubilidade em água a 20°C 35 mg L⁻¹ em água a 20°C coeficiente de partição octanol/água pKa de 1,7 e pressão de vapor de 0,039 mPa (PPDB, 2024a). Apesar da sua grande utilização, existem diversos relatos sobre problemas de contaminação ambiental. Em pesquisas sobre contaminação por pesticidas, o atrazine foi o mais detectado (56%), aparecendo em 43% amostras de água coletadas aleatoriamente e em 68% das amostras por amostragem passiva, coletadas em intervalos de tempo (Araújo et al., 2022). Isso leva à preocupação de saúde pública devido aos efeitos do atrazine como desregulador endócrino, tóxico reprodutivo e neurológico, já que a exposição a este herbicida tem sido associada a alterações hormonais, afetando a reprodução e a função endócrina em ambos os sexos (Stradtman; Freeman, 2021). Pesquisas recentes também mostram que o atrazine pode interferir em neurotransmissores e sistemas neuroendócrinos mesmo em doses abaixo dos níveis seguros pré estabelecidos (Stradtman; Freeman, 2021).

Devido aos problemas ambientais e à saúde pública, o uso atrazine foi proibido na União Europeia, em alguns países da África e na América do Sul, sendo o Uruguai o primeiro a adotar essa medida (PAN, 2024). No Brasil, já existem propostas para restringir seu uso (Janary Júnior, 2024). Diante do exposto, é necessário buscar herbicidas com potencial para substituir o atrazine, além de aprofundar o conhecimento sobre eficácia no controle de plantas daninhas e o comportamento no ambiente desses possíveis herbicidas alternativos. A proibição do atrazine em diversos países e a iminente proibição em outros resultaram na utilização outros herbicidas, também baseados na triazinas, como o terbuthylazine (2-N-tert-butyl-6-

chloro-4-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (PPDB a, 2024). Portanto, esse herbicida também inibe o PSII (Grupo 5 – ligante em Ser-264) (HRAC, 2024) (Figura2).

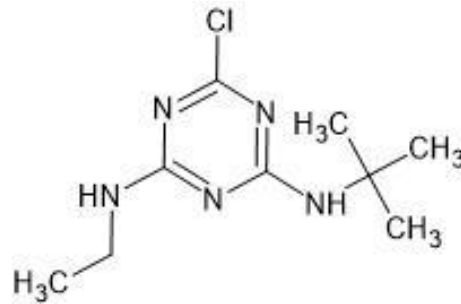


Figura 2. Estrutura química da terbuthylazine

A utilização do terbuthylazine tornou-se uma alternativa no manejo de plantas daninhas na cultura de milho (Kebede; Anbasa, 2017; Currie; Geier, 2018; Bottcher et al., 2022). No Brasil, o registro deste herbicida foi concedido recentemente, em outubro de 2020 (Brasil, 2024). Entre as principais características físico-químicas do terbuthylazine destacam-se: $K_{ow} = 3,4$, solubilidade em água a 20°C de 6,6 mg L⁻¹, pKa = 1,9 e pressão de vapor de 0,152 mPa (PPDB, 2024b), podendo apresentar um potencial de lixiviação mais baixo que o atrazine e, conseqüentemente, menor contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Stipičević et al., 2015).

A utilização de herbicidas de forma isolada não é prática recomendada, pois a mistura de herbicidas amplia o espectro de ação, viabilizando o controle de plantas daninhas tolerantes e biótipos resistentes. Além disso, a combinação de herbicidas, misturados em tanque ou em aplicação sequencial, reduz a pressão de seleção, prevenindo o surgimento de novos biótipos resistentes, e possibilita a utilização de doses mais baixas, evitando problemas com resíduos para o ambiente ou *carryover* (Agostineto et al., 2015; Freitas et al., 2024).

O nicosulfuron também é um herbicida utilizado na cultura de milho, frequentemente em associação com outros herbicidas. Este herbicida inibe a acetolactato sintase (ALS) e é eficaz no controle de plantas daninhas gramíneas e algumas eudicotiledôneas (Mendes e Silva et al., 2022). Além disso, o nicosulfuron também é utilizado em subdose em cultivos consorciados de milho com braquiária no sistema de integração lavoura-pecuária (Freitas et al., 2005), para retardar o crescimento da planta de cobertura.

Diante das informações apresentadas, torna-se necessário avaliar o comportamento ambiental do terbuthylazine em relação ao atrazine em diferentes

solos. Estudos sobre a dinâmica ambiental de herbicidas podem ser realizados por meio da determinação da sorção e dessorção e dissipação no ambiente, pois esses processos são fundamentais na disponibilidade do herbicida no solo (Silva et. al., 2007). Além de garantir a segurança ambiental, é essencial que o herbicida tenha eficiência agrônômica, sendo capaz de controlar as plantas daninhas presentes na área, e assim, reduzir as perdas em decorrência da interferência dessas plantas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi determinar a sorção e dessorção dos herbicidas atrazine e terbutylazine em cinco solos com características distintas, a dissipação a campo após a aplicação para o controle de plantas daninhas das maiores doses de bula recomendadas, além de avaliar a eficiência agrônômica no controle de plantas daninhas, nas maiores e menores doses de bula desses herbicidas, aplicados de forma isolada ou associados ao nicosulfuron.

Referências

AGOSTINETO, M. C., de CARVALHO, L. B., ANSOLIN, H. H., de ANDRADE, T. C. G. R., SCHMIT, R.. Sinergismo de misturas de glyphosate e herbicidas inibidores da PROTOX no controle de corda-de-viola. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 15, n. 1, p. 8-15, 2016.

ARAÚJO, E. P.; CALDAS, E. D.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Pesticides in surface freshwater: a critical review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 94, n. 6, 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Sanidade Vegetal e Insumos Agrícolas. Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins. Ato nº 60, de 26 de outubro de 2020. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, v. 207, p. 15, 28 out. 2020. Disponível: em <https://www.in.gov.br/web/dou/-/ato-n-60-de-26-de-outubro-de-2020-285226421>. Acesso em jun 2024.

BOTTCHER, A. A.; ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P.; SILVA, A. F. M.; FREITAS, J.; SOUZA, T. Terbutylazine herbicide: an alternative to atrazine for weed control in glyphosate-tolerant maize. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 57, n. 8, p. 609–616, 2022.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Boletim da Safras de Grãos. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. Acesso em: 15 nov 2024.

CURRIE, R. S.; GEIER, P. W. Comparisons of terbutylazine and atrazine rates and tank mixtures in irrigated corn. **Kansas Agricultural Experiment Station Research Reports**, v. 5, n. 7, p. 19, 2019.

FAO. FAOSTAT: Statistical Database. Crops and livestock products. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 20 maio 2024.

FREITAS, F.C.L.; FERREIRA, F.A.; Ferreira, L.R.; Santos, M.V.; AGNES, E.L. Cultivo consorciado de milho para silagem com *Brachiaria brizantha* no sistema de plantio convencional. **Planta Daninha**, v. 23, n.1, p. 635-644, 2005.

FREITAS, F. C. L.; DAMO, L.; MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Adjuvantes, formulações e misturas de herbicidas em tanque de pulverização. In: MENDES, K.F. (Org.). **Plantas Daninhas: Avanços Tecnológicos**. 1ed.São Paulo: Oficina de Textos, 2024, v. 1, p. 47-74.

GIRALDELI, A. L.; SILVA, A. F. M.; OLIVEIRA, G. M. P.; DALAZEN, G. Herbicidas inibidores do fotossistema II e do fotossistema I. In: PIASECKI, C. (org.). **Modo de ação e sintomatologia: como funcionam os herbicidas: da absorção aos efeitos tóxicos que controlam as plantas daninhas**. Santo Ângelo: Metrics, 2024. cap. 7, p. 189-202.

HARAC-BR - Comitê de Ação a Resistência aos Herbicidas. Mecanismo de ação dos herbicidas. Disponível em: <https://www.hrac-br.org/mecanismosdeacao>. Acesso jun 2024.

HARKER, K. N.; O'DONOVAN, J. T. Recent weed control, weed management, and integrated weed management. **Weed Technology**, v.27, n.1. p. 1-11. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. Comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos>. Acesso em: 20 maio 2024.

JÚNIOR JANARY. Projeto proíbe uso de agrotóxicos que contenham atrazina no Brasil. **Agência Câmara de Notícias**, Brasília, 26 de fevereiro de 2024. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/1038123-projeto-proibe-uso-de-agrotoxicos-que-contenham-atrazina-no-brasil/>. Acesso em: 20 mai de 2024.

KEBEDE, M.; ANBASA, F. Efficacy of pre-emergence herbicides for the control of major weeds in maize (*Zea mays* L.) at Bako, Western Oromia, Ethiopia. **American Journal of Agriculture and Forestry**, v. 5, n. 5, p. 173–180, 2017.

MEROTTO, A.; GAZZIERO, D. L. P.; OLIVEIRA, M. C.; SCURSONI, J.; GARCIA, M. A.; FIGUEROA, R.; TURRA, G. M. Herbicide use history and perspective in South America. **Advances in Weed Science**, v. 40, n. spe1, p. 1–18, 2022.

MÔRO, G. V.; FRITSCHÉ-NETO, R. Importância e usos do milho no Brasil. In: GALVÃO, J. C. C.; BORÉM, A.; PIMENTEL, M. A. (org.). **Milho: do plantio à colheita**. Viçosa: Editora UFV, 2017. cap. 1, p. 9 - 24.

PAN - Pesticide Action Network Internacional. PAN International Consolidated List of Banned Pesticides. **Consolidated List of Banned Pesticides**. *Dataset* Disponível em: <https://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/>. Acesso em: 20 mai. 2024.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE – PPDB. Atrazine. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/43.htm>. Acesso em: 4 mar. 2024a.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE – PPDB. Terbutylazine. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/623.htm>. Acesso em: 4 mar. 2024b.

PONTES JUNIOR, V. B. et al. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. In: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. (Org.). **Plantas daninhas: biologia e manejo**. São Paulo: Oficina de Textos, 2022. v. 2, p. 100–153.

SALLA, D. A., FURLANETO, F. D. P. B., CABELLO, C.; KANTHACK, R. A. D. Estudo energético da produção de biocombustível a partir do milho. **Ciência Rural**, n. 40, 2017-2022, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782010005000142>. Acesso em: 4 set. 2023.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. *In*: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa: Editora UFV, 2007. cap. 5, p. 189-248.

SILVA, A. A.; D'ANTONINO, M.; SILVA, A. F.; VARGAS, L. Manejo de plantas daninhas. *In*: GALVÃO, J. C. C.; BORÉM, A.; PIMENTEL, M. A. (Org.). **Milho: do plantio à colheita**. Viçosa: Editora UFV, 2017. cap. 11, p. 247 -275.

STIPIČEVIĆ, S. et al. Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: the effect of herbicide application rate on herbicide persistence. **Geoderma**, v. 259, p. 300-309, 2015.

STRADTMAN, S. C.; FREEMAN, J. L. Mechanisms of neurotoxicity associated with exposure to the herbicide atrazine. **Toxics**, v. 9, n. 9, p. 207, 2021.

Capitulo 1. Sorção e dessorção dos herbicidas atrazine e terbuthylazine em solos com características distintas

Resumo

Os herbicidas atrazine e terbuthylazine, do grupo químico das triazinas, inibem o fotossistema II. Esses herbicidas são indicados para aplicação em pré ou pós-emergência inicial para o controle de plantas daninhas eudicotiledôneas e algumas monocotiledôneas na cultura do milho. O atrazine é um herbicida utilizado para este fim; no entanto, devido ao seu alto potencial de lixiviação, pode causar contaminação das águas superficiais e subterrâneas, razão pela qual tem sido banido em diversos países. Diante disso, é necessário a busca por herbicidas alternativos ao atrazine. Nesse contexto, o terbuthylazine têm sido indicado para substituição do atrazine, embora existam poucas informações sobre seu comportamento em solos tropicais. O objetivo desta pesquisa foi comparar as isotermas de sorção do atrazine e terbuthylazine em cinco solos com diferentes atributos. Para tal, avaliou-se quatro solos tropicais coletados no Brasil com argila do tipo 1:1 (Cambissolo – CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo com textura argilosa – LVA1, Latossolo Vermelho-Amarelo com textura franco argilo-arenosa – LVA2 e Argissolo – ARG) e um solo coletado na Bolívia com argila do tipo 2:1, Planossolo (PLA). Cinco concentrações dos herbicidas atrazine e terbuthylazine (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹) foram utilizadas para quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em estudo de batch (batelada de lote) em equilíbrio. As isotermas de sorção foram ajustadas para o modelo de Freundlich. A Constante de Freundlich (Kf) determinada no ensaio cromatográfico e a porcentagem de sorção variou de 0,58 a 1,60 e 9% a 25% para a atrazine e de 1,28 a 4,19 e 10% e 49% para terbuthylazine, na seguinte ordem: PLA > LVA 2 > LVA 1 > ARG > CAM. Os fatores que mais influenciaram a sorção foram o tipo de argila (2:1 ou 1:1), capacidade de troca catiônica, cátions trocáveis, teores de matéria orgânica no solo e a porcentagem de argila. Em relação à dessorção, não foi possível determinar esse parâmetro. Conclui-se que o terbuthylazine possui maior capacidade sorçiva, representando menor risco de lixiviação em relação ao atrazine.

Palavras-chave: CLAE; triazinas; comportamento no ambiente

1. Introdução

Herbicidas são empregados para controlar plantas daninhas, de modo a possibilitar que o cultivo alcance o máximo potencial produtivo. Além disso, os herbicidas proporcionam redução nos custos, maior rapidez em relação a outros métodos de controle de plantas daninhas, viabilizando o cultivo em áreas extensas (Pontes Junior et al., 2022).

No Brasil, o atrazine (6-chloro-4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (PPDB, 2024a) é o terceiro herbicida mais utilizado, ficando atrás apenas do glyphosate e do 2,4-D (IBAMA, 2022). Esse herbicida pertence ao grupo químico das triazinas, e seu mecanismo de ação está relacionado à inibição do transporte de elétrons do fotossistema II (PSII) para o fotossistema I (Mendes et al., 2022). O atrazine é reconhecido por sua alta seletividade para culturas como de milho, sorgo e cana-de-açúcar, sendo aplicado em pré ou pós-emergência inicial tanto das plantas daninhas quanto das culturas. Assim, este herbicida é amplamente usado para o controle de eudicotiledôneas e algumas monocotiledôneas (Rodrigues; Almeida, 2018).

O uso em larga escala do atrazine, com doses elevadas entre 1,25 e 4,0 kg i.a. ha⁻¹ (Rodrigues; Almeida, 2018), aliado à meia vida em média de 75 dias, dependendo das condições climáticas (PPDB, 2024a), e ao seu alto potencial de lixiviação, especialmente em solos com baixos teores de argila e matéria orgânica (MO) (Urseler et al., 2022), têm contribuído para a contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Em pesquisas sobre a contaminação por pesticidas, o atrazine foi o mais detectado nas amostras de água (56%), sendo encontrado em 43% dos casos por amostragem aleatória, e foi também o mais detectado em estudos de amostragem passiva, que envolvem coletas realizadas ao longo do tempo (68%) (Araújo et al., 2022).

Em decorrência desses problemas ambientais, o uso do atrazine foi proibida na União Europeia, em alguns países da África e na América do Sul, sendo o Uruguai o primeiro a proibir seu uso (PAN, 2024). No Brasil, já há propostas para restringir seu uso (Janary Júnior, 2024). Assim, se faz necessário a busca por herbicidas alternativos ao atrazine, que mantenham o amplo espectro de controle de plantas daninhas, aliado à sustentabilidade ambiental. O terbutylazine (2-N-tert-butyl-6-chloro-4-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (PPDB 2024b), outro herbicida do grupo

das triazinas que também inibe o PSII, tem se mostrado uma alternativa para substituir o atrazine no manejo de plantas daninhas na cultura de milho (Karam; Melhorança, 2007, Bottcher et al., 2022).

Após aplicação, os herbicidas podem sofrer transformações, transporte ou retenção no solo (Silva et al., 2007), influenciados pelos processos de sorção e dessorção. A sorção refere-se à retenção de moléculas orgânicas ou íons, sem distinguir os fenômenos de adsorção, absorção ou precipitação (Silva et al., 2007). A intensidade da sorção depende dos atributos físicos e químicos do solo (teor de argila, matéria orgânica (MO), pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial dos colóides do solo) e das características químicas do herbicida como constante de dissociação ácida (pKa), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e solubilidade (Bonfleur et al., 2022).

Uma vez sorvido aos colóides do solo, o herbicida pode retornar para a solução por meio de um processo denominado dessorção (Silva et al., 2007). Maiores valores de dessorção indicam uma sorção fraca, que pode ser facilmente revertida. Todavia, valores baixos de dessorção indicam uma elevada afinidade do adsorvato (colóides do solo) com o herbicida (Oliveira Jr, 2011). Esses processos regulam a quantidade de herbicida presente na solução do solo, determinando sua persistência, mobilidade, lixiviação e biodisponibilidade no meio, para ser absorvido pelas plantas (Silva et al., 2007).

A pesquisa sobre sorção e dessorção é crucial para compreender o comportamento dos herbicidas no solo, pois permite determinar de maneira antecipada o potencial de contaminação do ambiente, sobretudo de águas superficiais e subterrâneas (Bonfleur et al., 2022), além de contribuir para o entendimento da eficiência agrônômica no controle de plantas daninhas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo determinar a sorção e dessorção dos herbicidas atrazine e terbutylazine em cinco solos de características físico-químicas distintas.

2. Material e métodos

2.1 Coleta e Caracterização de Solos

Amostras de cinco solos tropicais foram utilizadas nesta pesquisa, quatro solos coletados no Brasil com argila do tipo 1:1 (Cambissolo – CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo com textura argilosa – LVA1, Latossolo Vermelho-Amarelo com textura

franco argilo-arenosa – LVA2 e Argissolo – ARG) e um solo coletado na Bolívia com argila do tipo 2:1, Planossolo (PLA) (Tabela 1).

Tabela 1 - Descrição dos solos e locais de coletas.

Solos avaliados (Classificação)	Local de coleta	Coordenadas
Argissolo (ARG)	Viçosa-MG, Brasil	20°47'33.2"S 42°50'24.3"W
Cambissolo (CAM)	Oratórios-MG, Brasil	20°24'15.1"S 42°48'51.6"W
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA1)	Viçosa-MG, Brasil	20°46'08.1"S 42°52'09.8"W
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA2)	Viçosa-MG, Brasil	20°44'39.5"S 42°50'40.6"W
Planossolo (PLA)	La Herradura, Bolívia	16°06'18.3"S 63°56'54.7"W

As amostras foram coletadas na camada 0-20 cm, em áreas sem histórico de utilização dos herbicidas estudados. As amostras coletadas foram secas à sombra, homogeneizadas, passadas em peneira com malha de 2 mm. Parte da amostra foi enviada para análise química e física (Tabela 2), conforme a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 1997), e o restante do solo foi armazenado à sombra até seu uso para os estudos de sorção e dessorção de herbicidas.

Tabela 2. Resultados das análises físicas e químicas dos solos.

ANÁLISE QUÍMICA														
Solo	pH	P	K	Ca²⁺	Mg²⁺	Al³⁺	H + Al	SB	CTC (t)	T	V	m	MO	P-Rem
	H₂O	mg dm⁻³			cmol_c dm⁻³					%	dag kg⁻¹	mg L⁻¹		
ARG	4,70	1,9	39	0,47	0,13	0,3	3,96	0,70	1,00	4,66	15,0	30,0	1,61	13,0
CAM	5,84	25,8	65	1,47	0,39	0	0,9	2,03	2,03	2,93	69,3	0	0,47	46,1
LVA 1	5,82	23,3	89	2,88	1,17	0	2,4	4,28	4,28	6,68	64,1	0	2,44	33,0
LVA 2	5,70	7,1	76	2,48	0,98	0,1	3,63	3,65	3,75	7,28	50,1	2,7	2,30	25,6
PLA	6,98	140,7	73	6,05	2,04	0	0,5	8,28	8,28	8,78	94,3	0	1,75	49,0
ANÁLISE FÍSICA														
Solo	Areia		Silte		Argila		Atividade da argila*		Classificação textural		Tipo de solo			
	----- Kg Kg ⁻¹ -----													
ARG	0,311		0,073		0,616		Baixa (1:1)		Muito Argilosa		Argiloso			
CAM	0,761		0,080		0,159		Baixa (1:1)		Franco-arenosa		Arenoso			
LVA 1	0,416		0,106		0,478		Baixa (1:1)		Argila		Argiloso			
LVA 2	0,510		0,140		0,350		Baixa (1:1)		Franco-argilo-arenosa		Argiloso			
PLA	0,608		0,114		0,278		Alta (2:1)		Franco-argilo-arenosa		Textura Média			

*Refere-se à capacidade de troca de cátions relativa à fração argila, sem correção para carbono, calculada pela expressão: Valor T (cmolc kg⁻¹) x 1.000 / conteúdo de argila (g kg⁻¹). Atividade alta (Ta) corresponde a valor igual ou superior a 27 cmolc kg⁻¹ de argila, e atividade baixa (Tb). (EMBRAPA).

2.2 Condições cromatográficas

Inicialmente foram determinadas as condições cromatográficas e a curva analítica para posterior determinação do tempo de equilíbrio, sorção e dessorção.

A quantificação dos herbicidas atrazine e terbutylazine foi realizada por meio do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (do inglês *High Performance Liquid Chromatography - HPLC*), modelo Shimadzu. O equipamento utilizado conta com um detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu SPD- M20A), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas foram otimizadas para cada herbicida. A fase móvel consistiu de acetonitrila e água (acidificada a 0,01% (v/v) com ácido fosfórico) na proporção 40:60 (v:v) para atrazine e 50:50 (v:v) para terbutylazine, volume de injeção de 20 µL, fluxo de 1 mL min⁻¹ e comprimento de onda de 221 e 223 nm, para atrazine e terbutylazine, respectivamente.

Os parâmetros para validação da curva analítica determinados foram: seletividade, linearidade e limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para ambos os herbicidas estudados (OECD, 2000). A seletividade foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação de 2 g de solo com 10 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ isenta e com a presença dos herbicidas após 24h de agitação. O método é considerado seletivo quando não se observa picos cromatográficos eluídos no mesmo tempo de retenção dos analitos.

A curva analítica foi estabelecida utilizando concentrações crescentes dos herbicidas nos valores de: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 7,0 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, em triplicata. A linearidade foi determinada por padronização externa e expressa como uma equação matemática para o cálculo da concentração do analito na amostra real. A equação da reta é dada por: $y = a + bx$, onde y é a resposta medida (área do pico); x a concentração do herbicida em solução; a é o coeficiente linear; e b o coeficiente angular.

O LD e LQ são definidos como a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada e a menor quantidade de analito na amostra que pode ser quantificado com precisão e exatidão. Ambos os limites foram estimados a partir da curva analítica por método simplificado, seguindo as equações: $LD = 3,3 s b^{-1}$ e $LQ =$

$10 s b^{-1}$, onde s é o desvio padrão da resposta sem a presença do herbicida; e b a inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

2.3 Tempo de equilíbrio

Após a definição das condições cromatográficas e dos parâmetros da curva analítica, foi determinado o tempo necessário para o equilíbrio da sorção dos herbicidas no solo, utilizando o método “batch equilibrium” (OECD, 2000).

O experimento foi realizado em triplicata. Para ambos os herbicidas, foram adicionadas 10 mL solução do herbicida em solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na concentração de 6 mg L^{-1} , preparada a partir da solução estoque em tubos Falcon de 50 mL, cada um contendo 2 g de solo. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador vertical a 80 rpm por diferentes períodos (0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16 e 24 h) a $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 7 min. Parte do sobrenadante foi filtrado em filtro de seringa com membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e transferido para vials de 1,5 mL para análise por CLAE. O tempo de equilíbrio foi determinado como o período em que não se observou alteração na concentração do analito nas soluções analisadas.

2.4 Sorção e dessorção

Após a determinação do tempo de equilíbrio, a sorção dos herbicidas foi analisada conforme etapas descritas pela OECD (2000). Soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque de cada herbicida, nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 mg L^{-1} em solução aquosa de CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 10 mL dessa solução em tubos de polipropileno contendo 2 g de solo, em triplicata, onde estes foram agitados a 80 rpm no tempo de equilíbrio (4 h) estimado anteriormente para cada solo. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 7 min. O sobrenadante foi retirado e filtrado por filtro de seringa (membrana PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$) diretamente para “vials” de 1,5 mL, para posterior análise por CLAE.

A quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , foi determinada por diferença entre a quantidade inicial de solução de trabalho adicionada ao solo (C_i), em mg L^{-1} , e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e), em mg L^{-1} . A partir dos resultados obtidos, foram construídas as isotermas de sorção no programa SigmaPlot 14.0® (Systat Software) aplicando a equação de Freundlich: (K_f): $C_s = K_f$

$[C_e]^{1/n}$, onde C_s é a concentração sorvida; K_f o coeficiente de sorção; C_e a concentração em equilíbrio; e $1/n$ o índice de intensidade de sorção. A porcentagem sorvida foi determinada calculando a massa de herbicida sorvida em relação a massa do herbicida adicionado considerando a maior dose utilizada na sorção. Onde **% sorvida = $100 - (V_a \times C_e) \times 100 / (V_a \times C_a)$** , sendo, V_a volume adicionado no ensaio de sorção (mL), C_e concentração de equilíbrio após o ensaio de sorção (mg L^{-1}), C_a concentração da solução adicionada (mg L^{-1})

Com os valores de K_f , foi realizado a análise de componentes principais utilizando o programa OriginPro2016, para avaliar grau de correlação entre o K_f e os atributos dos solos. O teor de MO, CTC efetiva, soma de bases (SB), pH e os teores de argila, silte e areia foram utilizados na análise de correlação.

O estudo da dessorção foi realizado determinando a porcentagem do herbicida sorvido que tem a capacidade de retornar para a solução do solo, conforme etapas descritas pela OECD (2000). Após o procedimento de sorção da maior dose estudada (6 mg L^{-1}), foram retirados 7 mL da solução, sendo substituídos pelo mesmo volume de solução de CaCl_2 sem a presença de herbicida. Posteriormente, os tubos foram novamente agitados a 80 rpm em tempos crescentes (0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16 e 24 h). O sobrenadante foi filtrado em filtro de seringa (membrana PTFE de $0,45 \mu\text{m}$) e transferido a vials de 1,5 mL para análise em CLAE.

A quantidade dessorvida foi determinada por meio da equação: $Md = (V_f \times C_f) - (V_s \times C_s)$, onde Md é a massa dessorvida; V_f volume final (L), C_f a concentração final sorção (mg L^{-1}); V_s volume da sorção (L) e C_s a concentração da sorção (mg L^{-1}). A porcentagem de dessorção foi calculada em cada ponto de tempo estudado e plotada em função do tempo, permitindo estimar a reversibilidade do processo de sorção. Assim, se o equilíbrio de dessorção for atingido dentro do dobro do tempo de equilíbrio de sorção e a dessorção total for superior a 75% da quantidade adsorvida, a sorção é considerada reversível.

2.5 Análise de dados

Para verificar se a proximidade entre os solos, com base em suas características físicas e químicas, está associada à semelhança nos valores de K_f , realizou-se uma análise de agrupamento hierárquico para facilitar a análise exploratória dos dados. Além disso, a análise de componentes principais foi

empregada para identificar quais atributos do solo influenciam a sorção dos herbicidas, considerando os valores de K_f/K_f e os seguintes parâmetros: matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica efetiva (CTC), soma de bases (SB), pH e teores de argila, silte e areia.

3. Resultados

3.1 Validação do método analítico

O método utilizado mostrou-se seletivo para as análises dos herbicidas atrazine e terbutylazine, conforme observado na sobreposição dos cromatogramas das matrizes no solo CAM em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem dos herbicidas atrazine e terbutylazine (Figura 1). Comportamento similar foi observado para os demais solos para ambos os herbicidas (Anexo, Figura 7). Não houve interferentes no tempo de retenção dos herbicidas, que foram de 9,0 min para o atrazine e de 8,5 min para o terbutylazine.

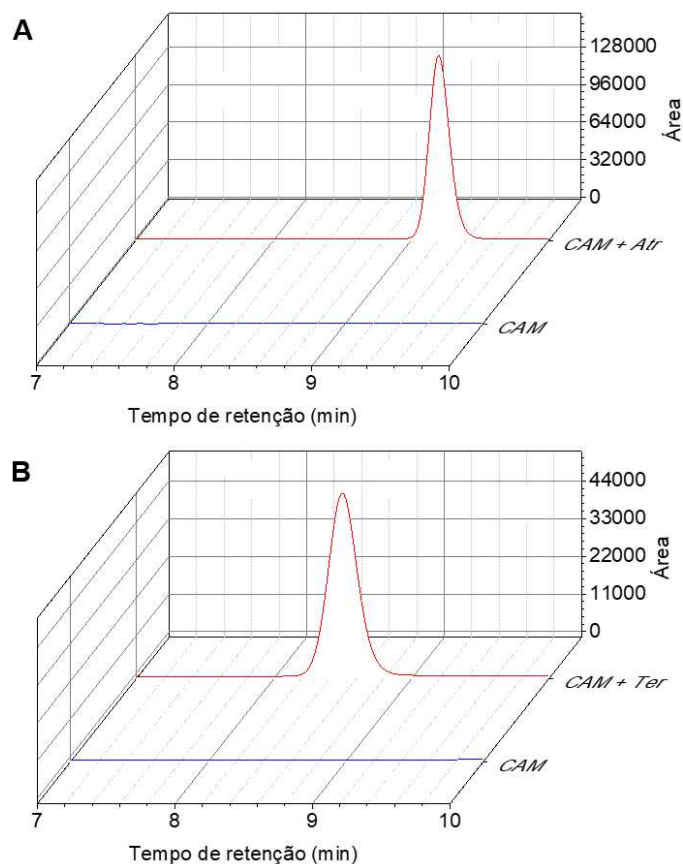


Figura 1. Seletividade do método cromatográfico e tempo retenção dos herbicidas atrazine (A) e terbutylazine (B) para o solo Cambissolo.

O aumento da concentração dos herbicidas proporcionou um aumento linear nas áreas obtidas nos cromatogramas, com valores de R^2 de 0,9995 para o atrazine e de 0,9998 para o terbutylazine (Figura 2).

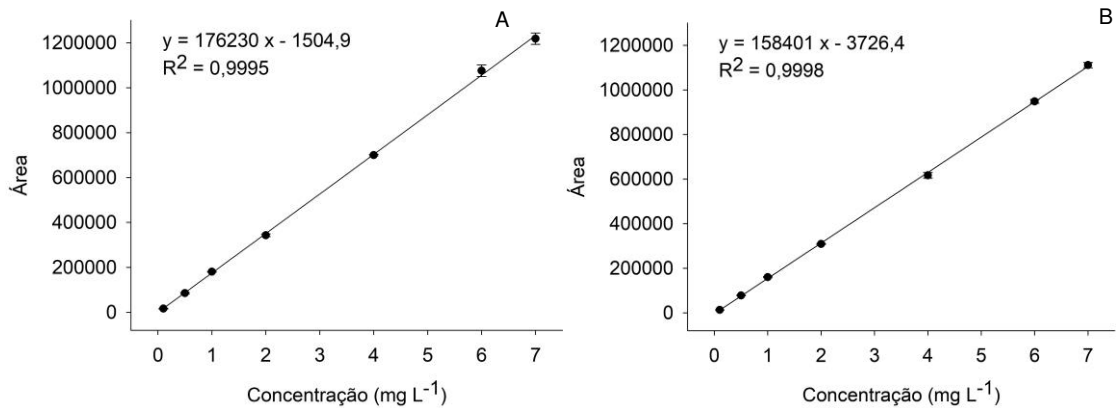


Figura 2. Curva analítica dos herbicidas atrazine (A) e terbutylazine (B)

Os LD e LQ obtidos para o atrazine e terbutylazine nos diferentes solos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos para o atrazine e terbutylazine nos solos Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Argissolo (ARG), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (LVA2), Planossolo (PLA).

Solo	Atrazine		Terbutylazine	
	LD	LQ	LD	LQ
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
ARG	0,01242	0,03764	0,01438	0,04357
CAM	0,00941	0,02852	0,01414	0,04285
LVA 1	0,00277	0,00841	0,02098	0,06357
LVA 2	0,00004	0,00013	0,02395	0,07259
PLA	0,03273	0,09920	0,00314	0,00952

3.2 Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio entre a concentração do analito na solução do solo e a concentração sorvida foi alcançado após quatro horas de contato, para ambos os herbicidas, em todos os solos estudados (Figura 3, tabela 4).

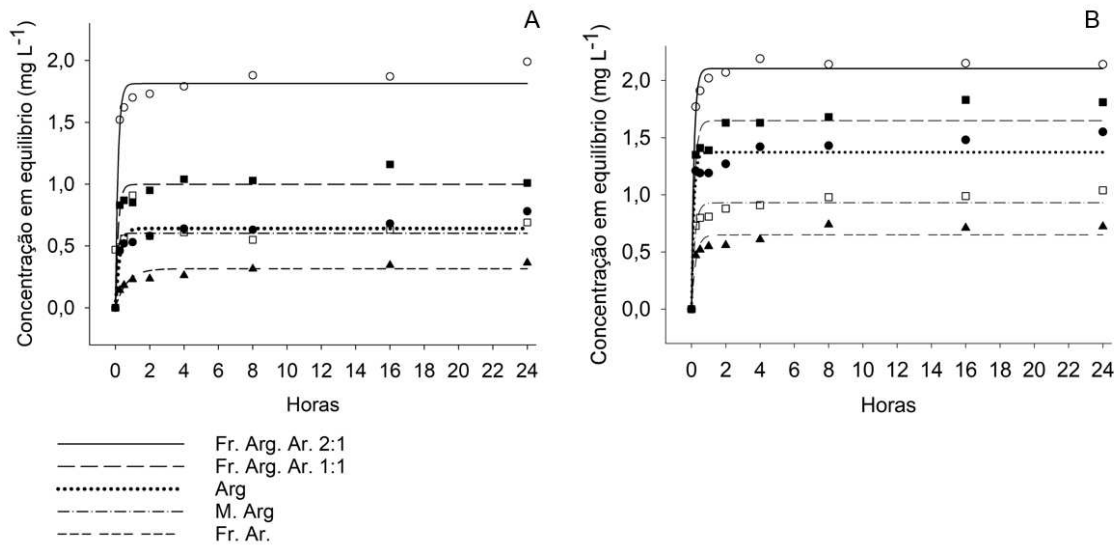


Figura 3. Estimativa da cinética de sorção dos herbicidas atrazine (A) e terbuthylazine (B) nos solos Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossoso Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA).

3.2 Sorção e dessorção

As isotermas de *Freundlich* ajustaram-se adequadamente aos dados obtidos para descrever a sorção dos herbicidas nos solos estudados ($R^2 \geq 0,93$) Para o atrazine a ordem de sorção foi: PLA > LVA 1 > LVA 2 > ARG > CAM com valores de K_f de 1,60; 1,42; 1,06; 0,66 e 0,58. O terbuthylazine apresentou a mesma ordem de sorção entre os solos (PLA > LVA 1 > LVA 2 > ARG > CAM), porém, com valores de K_f superiores aos encontrados para o atrazine, 4,19; 3,32; 2,69; 1,32 e 1,28, respectivamente. Em todos os solos, o terbuthylazine apresentou de 2% a 12% maior sorção do que atrazine (Figura 4, Tabela 5)

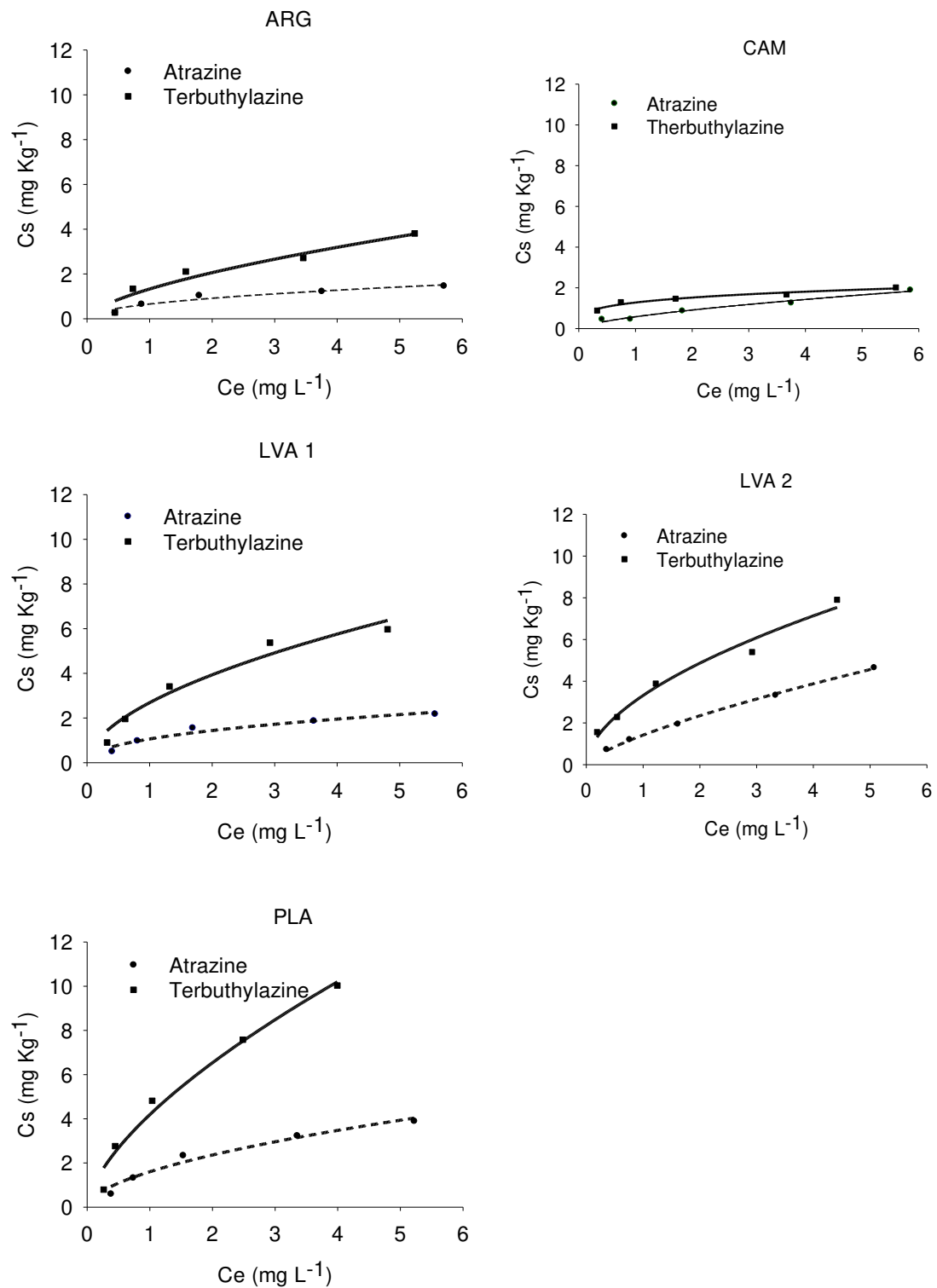


Figura 4. Isothermas de sorção do atrazine e terbutylazine para os Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA).

Tabela 5. Equação da isotermas, coeficientes de sorção (Kf), R² e porcentagem de sorção para os herbicidas atrazine e terbutylazine nos solos Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossoso Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA).

Solo	Equação	Kf	R ²	% Sorção
Atrazine				
ARG	$Cs = 0,66 * Ce^{0,48}$	0,66	0,93	4
CAM	$Cs = 0,58 * Ce^{0,65}$	0,58	0,97	6
LVA 1	$Cs = 1,06 * Ce^{0,44}$	1,06	0,95	7
LVA 2	$Cs = 1,42 * Ce^{0,72}$	1,42	0,99	16
PLA	$Cs = 1,60 * Ce^{0,56}$	1,60	0,96	22
Terbutylazine				
ARG	$Cs = 1,32 * Ce^{0,63}$	1,32	0,93	13
CAM	$Cs = 1,28 * Ce^{0,25}$	1,28	0,96	8
LVA 1	$Cs = 2,69 * Ce^{0,55}$	2,69	0,96	18
LVA 2	$Cs = 3,32 * Ce^{0,55}$	3,32	0,98	27
PLA	$Cs = 4,19 * Ce^{0,64}$	4,19	0,98	34

Os solos de menor similaridade apresentaram maiores diferenças entre os valores de Kf. Há uma grande distinção entre as características dos solos PLA e CAM, que tiveram maior diferença entre os valores de Kf. Por outro lado, LVA 1 e LVA 2 apresentam menor diferença entre si e menor diferença entre os valores de Kf, e o mesmo pode ser observado entre os solos ARG e CAM (Figura 5).

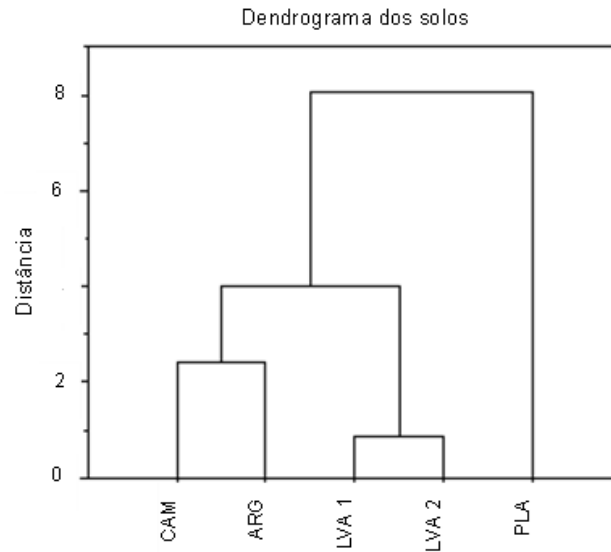


Figura 5. Dendrograma dos solos Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA), considerando teor de MO (MO), CTC efetiva, soma de bases (SB), pH e os teores de argila, silte e areia.

A análise de componentes principais mostrou que as características do solo como teor de silte, SB e CTC tem maior influência na sorção dos herbicidas, pois apresentaram correlação acima de 0,8 (Tabela 6). Essa informação também pode ser encontrada na Figura 6 que mostra tais variáveis mais próximas aos coeficientes de sorção do atrazine e de do terbutylazine. Entretanto, outros fatores também influenciam na sorção dos herbicidas como por exemplo o pH, que apresentou correlação 0,70 e 0,77 com os coeficientes de sorção. Algumas características apresentaram maior influência na sorção em cada tipo de solo. A sorção no solo PLA foi influenciada principalmente pela soma de bases (SB) e pela CTC efetiva (CTC) que são as características mais próximas deste solo de acordo com a primeira componente principal. No solo LVA2 e LVA1 o teor de MO teve maior impacto, observando o gráfico a partir do eixo da segunda componente principal. Nos demais solos (ARG e CAM) e também no LVA 1 o teor de argila foi característica mais relevante (Figura 6, tabela 6).

Figura 6. Gráfico biplot obtido pela combinação linear das variáveis relacionadas aos solos Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossoso Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA). considerando teor de MO (Matéria orgânica), CTC efetiva, soma de bases (SB), pH e os teores de argila, silte e areia.

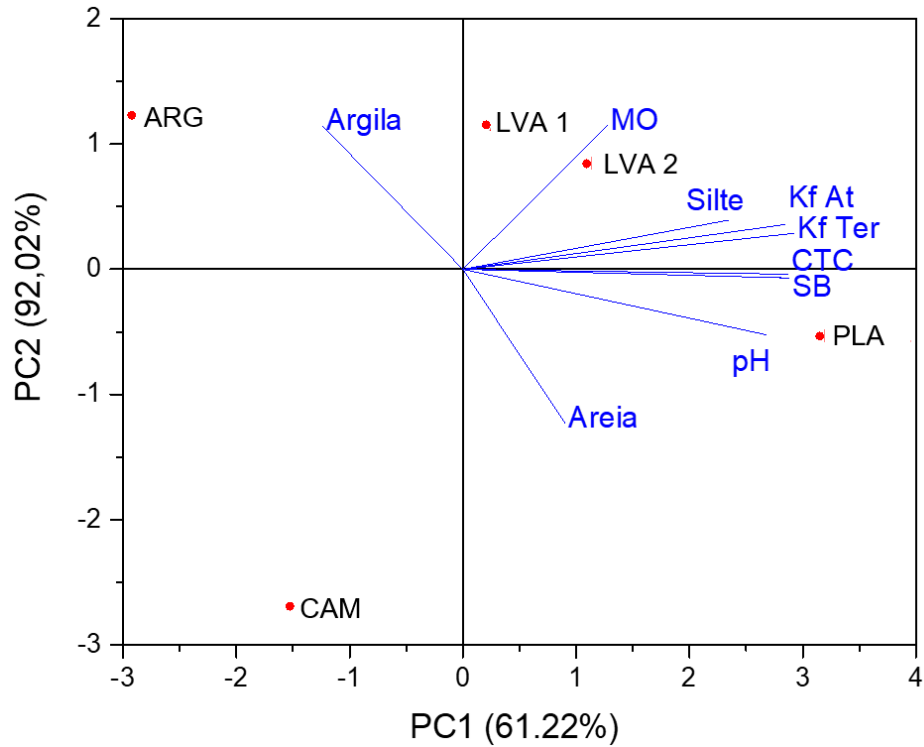


Tabela 6. Análise de correlação entre o Kf atrazine, Kf terbuthylazine, teor de MO (MO), CTC efetiva, soma de bases (SB), pH e os teores de argila, silte e areia.

	pH	SB	CTC	MO	Areia	Silte	Argila	Kf At	Kf Ter
pH	1,00	0,93	0,92	0,03	0,61	0,47	-0,67	0,70	0,77
SB	0,93	1,00	1,00	0,33	0,28	0,57	-0,37	0,86	0,92
CTC	0,92	1,00	1,00	0,34	0,26	0,57	-0,34	0,87	0,92
MO	0,03	0,33	0,34	1,00	-0,66	0,66	0,54	0,62	0,59
Areia	0,61	0,28	0,26	-0,66	1,00	0,05	-0,99	0,04	0,08
Silte	0,47	0,57	0,57	0,66	0,05	1,00	-0,21	0,87	0,82
Argila	-0,67	-0,37	-0,34	0,54	-0,99	-0,21	1,00	-0,17	-0,21
Kf At	0,70	0,86	0,87	0,62	0,04	0,87	-0,17	1,00	0,99
Kf Ter	0,77	0,92	0,92	0,59	0,08	0,82	-0,21	0,99	1,00

Não foi possível determinar a dessorção do atrazine e terbutylazine nos solos e doses utilizadas, pois os valores obtidos ficaram abaixo dos LD e LQ.

4. Discussão

A sorção dos herbicidas é influenciada pela CTC do solo, pelos teores de MO, argila e demais fatores, que juntos reduzem a disponibilidade do herbicida na solução do solo (Oliveira Júnior; Regitano, 2009).

O solo PLA apresentou maior Kf para os dois herbicidas estudados, resultando em maior capacidade sorptiva. Esse solo se destaca em relação aos demais devido ao elevado valor de CTC ($8,28 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Essa característica do exerce grande influência na sorção dos herbicidas no solo. Assim, quanto maior a CTC maior será a sorção (Silva et al., 2007; Sharipov et al., 2021). Essa maior capacidade sorptiva pode estar relacionada à presença de argila de alta atividade (Tabela 2), caracterizada por minerais 2:1, como illita, clorita, vermiculita, montmorilonita e esmectita, que apresentam maior CTC em comparação com solos contendo argilas 1:1, com caulinita e haloisita, típicas de solos intemperizados (Bonfleur et al., 2022). Essa interação entre o herbicida e argila pode ocorrer pois o herbicida classificado como uma base fraco com a presença de triazina, pode ter grupos NH protonados que podem ser sorvidos devido as cargas negativas dos argilominerais, considerando que o pH na superfície dos argilominerais pode ser inferior ao presente na solução REZENDE et, al., 2011).

O solo PLA também apresentou o maior valor de SB, determinado pela somatória de cátions trocáveis como de Ca^{2+} e Mg^{2+} , sugerindo uma possível relação entre a sorção e a presença desses cátions. O Ca^{2+} e Mg^{2+} podem competir com as moléculas dos pesticidas por sítios de adsorção ou originar sítios de ligação, favorecendo a associação entre argilas e hidróxidos (Li et al. 2004, Bessac et al., 2011; das Chagas et al., 2020). Estudos computacionais indicam que a molécula de atrazine pode interagir com Ca^{2+} por meio de interações dipolo-dipolo induzido, e os complexos formados podem interagir com a argila presente no solo (Bessac et al., 2011, Bessac e Hoyau, 2013).

Nos Latossolos brasileiros a sorção foi mais influenciada pelo teor de MO, especialmente no LVA 2. Os teores de MO afetam a sorção do atrazine (Boivin, 2005) e do terbutylazine (Radka Kodešová, 2011), como observado em diferentes solos

(Radka Kodešová, 2011). No entanto, a sorção desses compostos não depende apenas das concentrações da MO, mas também no grau de humificação dessa MO (Dousset et al., 1994). A parte da MO que exerce maior influência na sorção do atrazine e do terbuthylazine são as substâncias húmicas, caracterizadas por agregados de substâncias orgânicas diversas, unidas entre si por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas fracas, formando um arranjo supramolecular (Baldotto et al., 2014).

Diversos mecanismos de ligação podem ocorrer na sorção das triazinas como: ligações iônicas entre grupos carboxilato de ácidos húmicos e átomos N heterocíclicos protonados e amina da triazina; ligações de transferência de carga (π - π) entre o anel de triazina, doador de elétrons, e porções estruturais dos ácidos húmicos, que atuam como doadoras ou aceptoras de elétrons complementares; e ligações de hidrogênio entre grupos complementares adequados dos ácidos húmicos e da triazina (Senesi et al., 1995).

No solo LVA2 também foi possível observar que o silte influencia o Kf dos herbicidas. Essa correlação entre silte e a sorção foi confirmada em uma meta-análise sobre a sorção do atrazine e as propriedades do solo, onde a correlação com o silte foi maior do que com a argila (Ling Ou, 2018). No entanto, a sorção do atrazine também pode estar correlacionada negativamente com o teor de silte (Peter, 2002). O efeito do silte na sorção de herbicidas é pouco compreendido em comparação com a argila, sendo necessárias mais pesquisas para entender sua influência na sorção desses compostos.

Nos demais solos, o teor de argila, além da MO, pode ter influenciado a sorção dos herbicidas. Os solos LVA 1 e ARG, com maiores teores de argila (48% e 62%) e MO (2,44 e 1,61%), tiveram maiores valores de Kf em relação ao solo CAM, que possui 16% de argila e 0,47% de MO. A argila possui uma superfície específica maior em comparação com a areia, resultando em uma CTC mais elevada (Sharipov et al., 2021). Isso reduz a disponibilidade dos herbicidas em solução no solo argiloso, quando comparado ao solo arenoso (Silva et al., 2007). A fração argilosa é importante na retenção do atrazine e do terbuthylazine no solo (Langenbach et al. 2001; Martins et al. 2018).

Nos solos estudados, o terbuthylazine teve maior capacidade sorçiva, com Kf variando de 1,28 a 4,19 e sorção de 15 a 48%, enquanto o atrazine teve Kf entre 0,58

a 1,6 com sorção de 9 a 24% (Tabela 5). Resultado semelhante foi observado quando estes dois herbicidas foram comparados em três solos distintos, tendo os valores de K_f variando de 1,88 a 2,33 para terbutylazine e de 0,96 a 1,22 para o atrazine (Doussete et al. 1994).

A substituição de um grupo funcional na estrutura química de um pesticida pode alterar sua solubilidade, volatilidade, forças de interação e mecanismos de sorção, além de mudanças na sua atividade herbicida (Oliveira Júnior e Regitano, 2009). A maior capacidade sortiva do terbutylazine pode estar relacionado à sua menor solubilidade ($6,6 \text{ mg L}^{-1}$) em comparação com o atrazine (35 mg L^{-1}) (PPDB, 2024a, PPDB, 2024b). Herbicidas com maior solubilidade em água tendem a apresentar baixos valores de K_f , enquanto o aumento da hidrofobicidade da molécula resulta em maior sorção aos coloides do solo (Khan, 1980 *apud* Bonfleur et al., 2022).

Outra característica que pode influenciar a sorção está relacionada ao coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que é a relação entre a concentração de um composto orgânico na fase octanol e sua concentração na fase aquosa em equilíbrio (D'agostinho; Flues, 2006). O atrazine apresenta $\log K_{ow}$ de 2,7 e o terbutylazine tem $\log K_{ow}$ de 3,4 (PPDB, 2024a, 2024b), sendo classificados, respectivamente, como herbicida hidrofílico e lipofílico. Herbicidas lipofílicos tendem a se acumular na fração orgânica do solo, enquanto os hidrofílicos permanecem na solução do solo (Bonfleur et al., 2022).

A diferença observada na retenção de atrazine e terbutilazine pode afetar sua mobilidade e transformação no solo (Iglesias et al., 2010). Maiores valores de K_f determinados para o terbutylazine podem levar a uma menor lixiviação quando comparado ao atrazine (Dousset; Mouvet, 1997). No entanto, espera-se que o terbutylazine apresente maior persistência no solo devido ao seu maior K_f (Stipičević et al., 2015).

5. Conclusão

O terbutylazine apresenta maior capacidade sortiva que o atrazine, com a sorção de ambos sendo influenciada pelo tipo e teor de argila, teor de MO, CTC e cátions trocáveis.

Referências

- ARAÚJO, E. P.; CALDAS, E. D.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Pesticides in surface freshwater: a critical review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 94, n. 6, 2022.
- BESSAC, F; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 966, n. 1-3, p. 284-298, 2011.
- BESSAC, F.; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine in interaction with two Ca^{2+} cations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1022, p. 6-13, 2013.
- BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, v. 61, n. 5, p. 668-676, 2005.
- BONFLEUR, E. J.; BARIZON, R. R. M.; MENDES, K. F. Processo de retenção, isothermas e cinética de sorção e dessorção dos herbicidas no solo. *In*: MENDES, K. F.; INOUE, M..H; TORNISELLO, V.L. (Ed.). **Herbicidas no ambiente: Comportamento e destino**. Viçosa: Editora UFV, 2022. p. 82-98.
- BOTTCHER, A. A.; ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P.; SILVA, A. F. M.; de FREITAS, J.; SOUZA, T. Terbutylazine herbicide: an alternative to atrazine for weed control in glyphosate-tolerant maize. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 57, n. 8, p. 609-616, 2022.
- D'AGOSTINHO, A; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (K_d) de benzo (a) pireno em solo por isothermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, p. 657-661, 2006.
- DAS CHAGAS, P. S. F.; de FREITAS SOUZA, M.; FREITAS, C. D. M.; de MESQUITA, H. C.; SILVA, T. S.; dos SANTOS, J. B.; et al. Increases in pH, Ca^{2+} , and Mg^{2+} alter the retention of diuron in different soils. **Catena**, v. 188, 104440, 2020.

DAVIES, J. E; JABEEN, N. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part 2. Atrazine. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 46, p. 57-64, 2003.

DE OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. *In*: OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, cap. 11. p. 263-304, 2011.

DOUSET, S.; MOUVET, C. Lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science, v. 325, n. 5, p. 335-342, 1997.

DOUSET, S.; MOUVET, C.; SCHIAVON, Michel. Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, v. 28, n. 3, p. 467-476, 1994.

Embrapa Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos, atributos diagnósticos, atividades da argila. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/sibcs/atributos-do-solo>. Acesso em: 20 maio 2024.

IBAMA. Comercialização de agrotóxico 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#painel-de-informacoes-dos-perfis-ambientais-de-agrotoxicos-e-afins>. Acesso em: 20 maio 2024.

JANARY JÚNIOR. Projeto proíbe uso de agrotóxicos que contenham atrazina no Brasil. Agência Câmara de Notícias, Brasília, 26 de fevereiro de 2024. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/1038123-projeto-proibe-uso-de-agrotoxicos-que-contenham-atrazina-no-brasil/>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L. Plantas daninhas. *In*: CRUZ, J. C. Sistemas de produção: cultivo do milho. 3.ed. 2007. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/35357/1/Plantas-daninhas.pdf>. Acesso em: 12 março 2024.

KODEŠOVÁ, R.; KOČÁREK, M.; KODEŠ, V.; DRÁBEK, O.; KOZÁK, J.; HEJTMÁNKOVÁ, K. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 540-550, 2011.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; SCHEUNERT, I. Fate of the herbicide 14C-terbuthylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. **Chemosphere**, v. 45, n. 3, p. 387-398, 2001.

LEWIS, K.A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: **An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.

LI, H.; TEPPEN, B. J.; LAIRD, D. A.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. A. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. **Environmental Science ; Technology**, v. 38, n. 20, p. 5393-5399, 2004.

MAJEE, P.; REDDY, P. Sorption behaviour of atrazine on agricultural soils of different characteristics: equilibrium and kinetics studies. *Clean Techn Environ Policy*, v. 25, p. 3407-3417, 2023.

MARTINS, E. C.; BOHONE, J. B.; ABATE, G. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.

MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In*: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. **Plantas daninhas: biologia e manejo**. Oficina de Textos: São Paulo, Brasil, v. 2, 2022. p. 100-153.

OECD Test. 106: Adsorption—Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, p. 1-45, 2000.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. *In: Química e mineralogia do solo (Vol. 2)*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

OU, L.; GANNON, T. W.; ARELLANO, C.; Polizzotto, M. L. (2018). A Global Meta-Analysis to Predict Atrazine Sorption from Soil Properties. **Journal of environmental quality**, 47(6), 1389-1399.

PAN. Pesticide Action Network Internacional. Disponível em: <https://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/>. Acesso em: 20 mai. 2024.

PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE – PPDB. Atrazine, 2024. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/43.htm>. Acesso em: 04 de março de 2024, a.

PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE – PPDB. Terbutylazine, 2024. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/623.htm>. Acesso em: 04 de março de 2024, b.

PETER E. D, BEDMAR, F., COSTA, J. L., ; APARICIO, V. C. (2002). Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, ed. 21 v. 12, 2567-2572.

PONTES JUNIOR, V. B.; MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. Plantas daninhas: biologia e manejo*. Oficina de Textos: São Paulo, Brasil, v. 2, 2022. p. 100-153.

REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. *Química Nova*, Campinas, v. 34, n. 1, p. 21-27, 2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 7. ed. Londrina: Edição dos autores, 2018. 764 p.

SENESI, N.; D'ORAZIO, Valeria; MIANO, T. M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylium herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, v. 66, n. 3-4, p. 273-283, 1995.

SHARIPOV, U.; KOČÁREK, M.; JURSIK, M.; NIKODEM, A.; BORŮVKA, L. Adsorption and degradation behavior of six herbicides in different agricultural soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 80, p. 1-14, 2021.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. *In*: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

STIPICEVIC, S.; GALZINA, N.; UDIKOVIC-KOLIC, N.; JURINA, T.; MENDAS, G.; DVORŠČAK, M.; DREVANKAR, V. Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence. **Geoderma**, v. 259, p. 300-309, 2015.

URSELER, N., BACHETTI, R., MORGANTE, V., AGOSTINI, E.; MORGANTE, C. Atrazine behavior in an agricultural soil: adsorption–desorption, leaching, and bioaugmentation with *Arthrobacter* sp. strain AAC22. **Journal of Soils and Sediments**, v. 22, p. 93-108, 2022.

Anexo

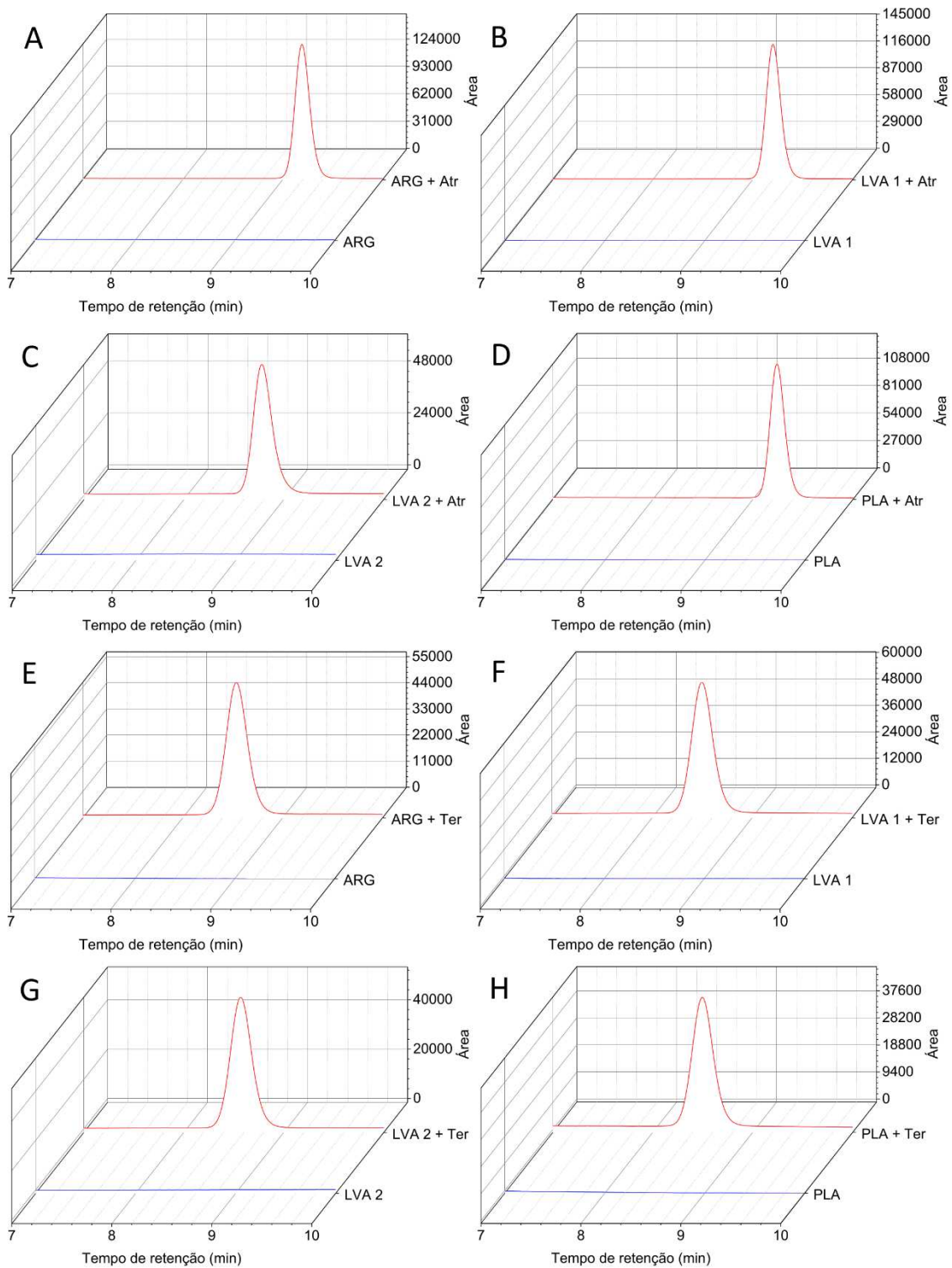


Figura 7. Seletividade do herbicida atrazine nos solos ARG (A), LVA 1 (B), LVA 2 (C), PLA (D) e terbutylazine nos solos ARG (E), LVA 1 (F), LVA 2 (G), PLA (H).

Tabela 4. Equações das curvas de cinética da sorção do atrazine e terbutylazine nos solos Argissolo (ARG), Cambissolo (CAM), Latossolo Vermelho-Amarelo 1 (LVA 1), Latossolo Vermelho-Amarelo 2 (LVA 2) Planossolo (PLA).

Solo	Equação	R ²
Atrazine		
ARG	$\hat{Y} = 0,6021 * (1 - \exp^{-9,1363 * x})$	0,94
CAM	$\hat{Y} = 0,3072 * (1 - \exp^{-1,6541 * x})$	0,88
LVA 1	$\hat{Y} = 0,6412 * (1 - \exp^{-4,1313 * x})$	0,93
LVA 2	$\hat{Y} = 0,9990 * (1 - \exp^{-6,2368 * x})$	0,90
PLA	$\hat{Y} = 1,8135 * (1 - \exp^{-6,6347 * x})$	0,97
Terbutylazine		
ARG	$\hat{Y} = 0,9308 * (1 - \exp^{-5,3508 * x})$	0,95
CAM	$\hat{Y} = 0,6492 * (1 - \exp^{-4,1603 * x})$	0,90
LVA 1	$\hat{Y} = 1,3726 * (1 - \exp^{-7,4803 * x})$	0,93
LVA 2	$\hat{Y} = 1,6493 * (1 - \exp^{-5,8521 * x})$	0,94
PLA	$\hat{Y} = 2,1050 * (1 - \exp^{-6,8203 * x})$	0,99

**Capitulo 2. Eficiência dos herbicidas atrazine e terbutylazine no controle
de plantas daninhas na cultura do milho**

Resumo

O atrazine é um dos herbicidas seletivos mais utilizados na cultura do milho. No entanto, seu uso foi proibido em diversos países devido à contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Essa proibição tem levado à busca por outros herbicidas para substituí-lo, dentre as quais se destaca o terbuthylazine. Ambos herbicidas podem ser associados ao nicosulfuron, outro herbicida seletivo para o milho. Considerando a possibilidade de proibição do atrazine no Brasil, o objetivo deste trabalho foi avaliar o terbuthylazine como seu substituto. Dois experimentos foram conduzidos à campo, em sistema de plantio convencional e sistema de plantio direto, respectivamente nas safras 2022/23 e 2023/24. Os tratamentos avaliados foram: atrazine (1.500 e 3.000 g i.a. ha⁻¹) isolado e em mistura com nicosulfuron (60 i.a. ha⁻¹); terbuthylazine (700 e 1400 g i.a. ha⁻¹) isolado e em mistura com nicosulfuron (50 g i.a. ha⁻¹), nicosulfuron (50 g i.a. ha⁻¹) isolado e duas testemunhas (com e sem capina). O controle, densidade e acúmulo de matéria seca das plantas daninhas foi avaliado aos 10, 20, 30 dias após plantio. No final do ciclo da cultura foi medida a altura de inserção da espiga e altura da planta, produtividade e índice de dificuldade de colheita mecanizada. O atrazine e o terbuthylazine, aplicados isoladamente em suas doses mais altas, proporcionaram bom índices de controle de plantas daninhas eudicotiledôneas, com valores acima de 88%. No entanto, esses herbicidas não controlaram monocotiledôneas, independente da dose. Melhores taxas de controle de plantas daninhas monocotiledôneas e eudicotiledôneas, valores acima de 85%, foram verificadas nos tratamentos com nicosulfuron, aplicado isoladamente e em mistura com atrazine ou terbuthylazine, independente da dose. Considerando a semelhança na eficácia de controle de plantas daninhas, com e sem mistura com o nicosulfuron, o terbuthylazine pode ser uma opção para substituir o atrazine.

Palavras-chave: Nicosulfuron, mistura de herbicidas, produtividade, eudicotiledôneas, monocotiledôneas

1. Introdução

O controle de plantas daninhas é fundamental para manter a produtividade dos cultivos (Strehlow et al., 2020), pois essas plantas competem por recursos como água, nutrientes, luz e espaço físico, reduzindo o crescimento e rendimento da cultura. Além disso, algumas plantas daninhas podem ser hospedeiras de pragas e doenças, e dificultar operações de tratos culturais e colheita (Thiel et al., 2018; Galon et al., 2023). O controle químico, por meio de herbicidas, é a estratégia de manejo de plantas daninhas o mais comum, devido ao baixo custo, alta eficiência e praticidade na sua utilização (Pontes Junior, 2022). No Brasil, os herbicidas mais utilizados são glyphosate, 2,4-D e atrazine (IBAMA, 2022, Merotto et al., 2022).

O atrazine 6-chloro-4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (PPDB a, 2024), pertencente ao grupo químico das triazinas e atua inibindo o transporte de elétrons no fotossistema II (PSII) (Mendes e Silva et al., 2022). Esse herbicida é seletivo para o milho, sendo um dos herbicidas mais utilizados para o controle de plantas daninhas nesta cultura, com aplicações em pré ou pós-emergência, frequentemente em mistura com outros herbicidas. Embora o atrazine seja amplamente utilizado em países como a China e os EUA (Albuquerque et al., 2020), seu uso foi proibido na Alemanha e Itália em 1996 (Szewczyk et al., 2020) e em toda a União Europeia a partir de 2004, devido à contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Bethsass; Colangelo, 2006). Na América do Sul, o Uruguai foi o primeiro a proibir seu uso (PAN, 2024), e no Brasil já existem propostas para restringi-lo ou bani-lo (Janary Júnior, 2024).

A proibição do atrazine em diversos países e sua possível restrição em outros, resultaram na utilização de outros herbicidas, como o terbuthylazine (2-N-tert-butyl-6-chloro-4-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine, outro herbicida do grupo das triazinas que também inibe o PSII – Acopladores da D1 serina 264 – (grupo 5) (HRAC, 2024; PPDB, 2024a). No Brasil, o registro do terbuthylazine foi concedido em outubro de 2020 (Diário Oficial da União, 2024), sendo uma opção para substituir o atrazine. No entanto, ainda existem poucos estudos sobre sua eficiência no controle de plantas daninhas nas condições brasileiras.

Para melhorar o espectro de controle de plantas daninhas, especialmente de espécies tolerantes e biótipos resistentes a herbicidas, recomenda-se a

associação ou mistura de herbicidas de diferentes mecanismos de ação. O nicosulfuron, um herbicida seletivo para o milho que atua inibindo a acetolactato sintase (ALS), é frequentemente usado em mistura com atrazine para melhorar o controle de plantas daninhas gramíneas e algumas eudicotiledôneas (Mendes e Silva et al., 2022). Além disso, o nicosulfuron também é usado em subdose em sistemas de integração lavoura-pecuária (ex.: milho e braquiária), para retardar o crescimento de cultivos de cobertura (Freitas et al., 2005). No entanto, as interações entre o nicosulfuron e o terbutylazine no manejo de plantas daninhas na cultura do milho ainda não foram investigadas.

Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia do atrazine e terbutylazine, isolados e em mistura com nicosulfuron no controle de plantas daninhas em pós-emergência na cultura do milho.

2. Material e Métodos

2.1 Área experimental e plantio de milho

Dois experimentos foram conduzidos em áreas com diferentes históricos de manejo (plantio direto e convencional) na Unidade de Ensino Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE-GCBE Aeroporto) do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa-MG (Figura 1).



Figura 1. Local de condução dos experimentos na Unidade de Ensino Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE-GCBE Aeroporto) do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa.

O Experimento I (preparo convencional) foi conduzido de novembro de 2022 a abril de 2023, em área preparada com aração e duas gradagens realizadas três dias antes do semeio. O experimento II (plantio direto) conduzido de outubro de 2023 a março de 2024, em área com mais de 10 anos de sistema de plantio direto, a qual foi dessecada com a aplicação de 1,80 kg e.a. ha⁻¹ de glyphosate, combinado com 0,670 kg e.a. ha⁻¹ de 2,4-D, 15 dias antes do semeio. Ambas as áreas possuem Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), mas suas características físico-químicas diferem devido ao tipo de manejo adotado (Tabela 1).

Tabela 1 - Resultados das análises físicas e químicas dos solos (0-20 cm de profundidade) das áreas onde foram conduzidos os experimentos I e II, nos anos 2023/2024 e 2023/2024, respectivamente.

Análise física														
Solo	Areia		Silte (dag Kg ⁻¹)			Argila			Classe textural					
Exp I	51		14			35			Franco argilo arenoso					
Exp II	45		16			39			Franco-argilosa					

Análise química														
Solo	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	MO	P-Rem
	(H ₂ O)	(mg dm ⁻³)		----- (Cmol _c dm ⁻³) -----			-----				---(%)---		(dag kg ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
Exp I	5,7	7,1	76	2,48	0,98	0,10	3,63	3,65	3,75	7,28	50,1	2,7	2,30	25,6
Exp II	6,2	8,4	50	2,31	1,00	0,00	1,98	3,34	3,44	5,42	63,5	0	2,28	28,60

V: saturação de bases, SB- soma de bases; T: CTC total, t: CTC efetiva; MO: MO, P-rem: Fosforo remanescente, pH: potencial hidrogenionico, m: saturação por alumínio.

*Análises realizadas segundo a metodologia da Empresa de Brasileira de Pesquisa e Agropecuária - Embrapa, 1997.

Os dados climáticos referentes à precipitação e temperaturas durante os períodos experimentais estão apresentados na Figura 2.

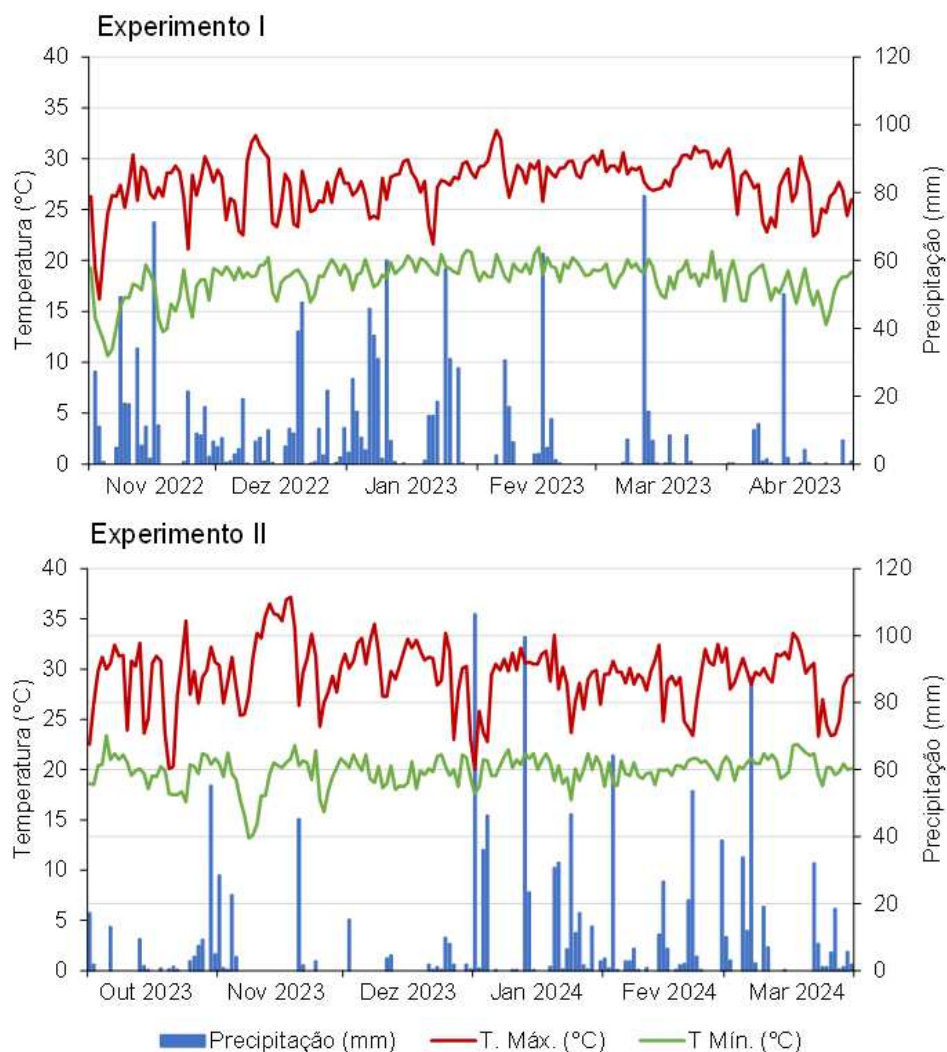


Figura 2. Dados de precipitação e temperatura mínima e máxima nos meses de condução experimentos I e II, conduzidos nas safras 2022/23 e 2023/24. Fonte: (INMET, 2024).

O híbrido utilizado foi DKB290PRO2 (Dekalb), semeada com espaçamento entre linhas de 80 cm e 65.000 sementes por hectare. A adubação de plantio de plantio foi de 400 kg ha⁻¹ do fertilizante formulado NPK (04-28-16), com base na análise físico-química do solo (Tabela 1) e na recomendação para a cultura (Vergutz et al., 2017), sendo distribuída no sulco de plantio. No estágio V4 do milho foram realizadas duas adubações de cobertura, com de 300 kg ha⁻¹ de ureia (46% de N). As demais etapas realizadas como aplicação dos herbicidas, avaliações e análise estatística foram semelhantes para ambos os experimentos conduzidos.

2.2 Delineamento experimental

Os experimentos foram conduzidos em blocos casualizados (DBC), com quatro repetições. Ambos experimentos foram constituídos de 11 tratamentos (Tabela 2), os herbicidas atrazine (AclamadoBR[®], 500 g L⁻¹, Ourifino) e terbuthylazine (Sonda[®], 500 g L⁻¹, IHARA) na menor (D1) e maior (D2) dose de bula recomendada para a cultura de milho, de forma isolada e associada ao herbicida nicosulfuron (Stoy[®], 40 g L⁻¹, Rotam), o qual foi aplicado na maior dose de bula. Além de parcelas que não receberam tratamento e parcelas capinadas manualmente durante todo o ciclo. As parcelas eram de 5 metros de comprimento e 4 metros de largura.

Tabela 2. Tratamentos avaliados nos experimentos I e II, conduzidos nas safras 2022/23 e 2023/24.

	Tratamentos	Dose (g i.a ha ⁻¹)	Dose (L ha ⁻¹ PC)
1	Capina	-	-
2	Sem capina	-	-
3	Atrazine D1	1500	3
4	Atrazine D2	3000	6
5	Atrazine D1 + Nicossulfuron	1500 + 60	3 + 1,5
6	Atrazine D2 + Nicossulfuron	3000 + 60	6 + 1,5
7	Terbuthylazine D1	700	1,4
8	Terbuthylazine D2	1400	2,8
9	Terbuthylazine D1 + Nicossulfuron	700 + 60	1,4 + 1,5
10	Terbuthylazine D2 + Nicossulfuron	1400 + 60	2,8 + 1,5
11	Nicossulfuron	60	1,5

PC: Produto comercial

2.3 Aplicação dos herbicidas

Após o plantio foi observado o desenvolvimento das plantas daninhas e quando essas estavam com aproximadamente 5 cm de altura (2 a 3 folhas/pares de folhas), e milho na fase V5, foi realizada a aplicação dos herbicidas com pulverizador costal, pressurizado com CO₂, munido de uma barra de pulverização com quatro pontas tipo leque modelo XR1 1003, espaçadas de 0,40 m, trabalhando na pressão de 1,5 bar, com velocidade de deslocamento de 4,00 km h⁻¹ e volume de calda de 255 L ha⁻¹. Em todos os tratamentos com herbicidas foi adicionado à calda adjuvante de óleo vegetal (Aureo[®]) na proporção de 0,3%.

No experimento I, as condições climáticas foram: velocidade do vento de $3,9 \text{ km h}^{-1}$, UR de 86%, temperatura de 22°C ; e para o experimento II, velocidade do vento de $4,3 \text{ km h}^{-1}$, UR de 78% e temperatura de 24°C .

2.4 Avaliações

As avaliações de controle de plantas daninhas foram realizadas atribuindo-se notas de 0 a 100%, onde 100 corresponde ao controle total e 0 a ausência de controle (Rizzardi, 2008). Essa avaliação foi feita tanto para o controle de total, quanto os grupos de plantas daninhas eudicotiledôneas e de monocotilédones, aos 10, 20 e 30 dias após aplicação (DAA). Além disso, foram coletadas plantas daninhas utilizando um gabarito de $0,25 \text{ m}^2$ ($0,50 \text{ m} \times 0,50 \text{ m}$), lançado ao acaso uma vez em cada parcela aos 30 DAA. A cada lançamento, as plantas presentes foram cortadas rente ao solo e quantificadas. As plantas foram acondicionadas por espécie em sacos de papel e levadas à estufa de circulação forçada de ar ($70 \pm 2^{\circ}\text{C}$), até atingir massa constante para determinação da massa de matéria seca. Posteriormente foi determinada a massa de matéria seca relativa, considerando a massa de matéria seca de cada espécie sobre a massa de matéria seca total do tratamento multiplicado por 100 e densidade relativa, considerando o número de plantas de cada espécies em relação ao número total de plantas presente em cada tratamento multiplicado por 100.

Após o florescimento do milho, realizou-se a medição de altura plantas e de inserção da espiga em cinco plantas por parcela. Para tal, mediu-se a distância vertical entre o solo e a inserção da folha bandeira para altura de plantas e entre o solo e o nó para a inserção da espiga.

Quando a cultura se encontrava apta para colheita mecanizada, com 18% umidade dos grãos, avaliou-se o grau de dificuldade de colheita visualmente, com base em escala de 1 a 5, em que: 1 é ausência de dificuldade de colheita; 2 dificuldade baixa; 3 é dificuldade moderada; 4 é dificuldade alta para colheita e 5 representa inviabilidade de colheita mecanizada.

A produtividade foi determinada por meio da coleta das espigas de 3 m lineares das duas fileiras centrais da parcela, após essa etapa as espigas foram trilhadas e os grãos pesados, obtendo-se então o rendimento de grãos por ha, corrigindo-se a umidade para 13% (Rizzardi, 2008).

2.5 Análise estatística

Foi determinada para avaliação das plantas daninhas aos 30 DAA a proporção da massa seca de cada espécie de planta daninhas em relação a massa seca total das plantas daninhas coletadas. Para as demais variáveis como controle de plantas daninhas, altura da planta e de inserção da espiga e produtividade, foi realizada análise de variância (ANOVA). Quando os resultados foram significativos, o teste de agrupamento de médias de Tukey foi utilizado para avaliar a similaridade entre os tratamentos. Para comparar os tratamentos os controles (com capina e sem capina), empregou-se o teste de Dunnett. As análises estatísticas foram conduzidas utilizando o programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2009).

3. Resultados

Experimento 1 – Sistema de plantio convencional

Na área experimental foram constatadas 15 espécies de plantas daninhas, das quais, quatro eram monocotiledôneas e 11 eudicotiledôneas, com destaque para capim-pé-de-galinha e apaga-fogo, que somaram 54,5 e 20,8% da massa de matéria seca total aos 30 DAA no tratamento sem capinas (Tabela 3).

O controle das espécies de plantas daninhas monocotiledôneas ocorreu de forma lenta, com índice inferior a 90%, em todos os tratamentos até os 10 DAA. Os melhores índices foram observados aos 30 DAA, nos tratamentos com as misturas de atrazine + nicosulfuron e terbuthylazine + nicosulfuron, terbuthylazine na dose de 1.400 g i.a ha⁻¹ e nicosulfuron isolado, os quais não diferiram da testemunha com capinas, com valores superiores a 86% de controle (Tabela 4). Os tratamentos com controle inferior ao tratamento com capina com valores inferiores a 83%, foram atrazine nas duas doses e o terbuthylazine aplicados isoladamente na dose de 700 g i.a ha⁻¹, corroborando com os dados de matéria seca relativa apresentados na Tabela 3, onde se observa que os respectivos tratamentos não tiveram destaque no controle das espécies monocotiledôneas, capim-colchão e pé-de-galinha.

O controle de plantas daninhas eudicotiledôneas nos tratamentos com aplicação isolada de atrazine e terbutylazine ou em mistura com nicosulfuron ocorreram de forma mais rápida em relação às espécies monocotiledôneas, com índices superiores a 85% aos 10 DAA, enquanto que o nicosulfuron isolado proporcionou apenas 55% de controle nessa, com evolução para 90 % aos 20 DAA. Aos 30 DAA todos os tratamentos tiveram controle superior a 90%, exceto terbutylazine 700 g i.a ha⁻¹ (Tabela 4).

Controle total de plantas daninhas aos 10 DAA, as misturas de atrazine ou terbutylazine mais nicosulfuron e atrazine na dose de 3.000 g (i.a ha⁻¹) não diferiram entre si e obtiveram eficiência semelhante ao tratamento com capinas. Aos 30 DAA as misturas atrazine ou terbutylazine mais nicosulfuron e os tratamentos atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹, terbutylazine 1.400 g i.a ha⁻¹ e nicosulfuron 50 g (i.a ha⁻¹) obtiveram controle de plantas daninhas semelhante à testemunha com capina e não diferiram entre si (tabela 4), corroborando com os dados de acúmulo de matéria seca total de plantas daninhas apresentados na Tabela 3, onde se observa nos respectivos tratamentos índices inferiores aos demais tratamentos, com valores abaixo de 2,4 g m⁻², enquanto que os demais tratamentos com atrazine e terbutylazine isolados nas menores doses o acúmulo foi de 9,9 e 5,8 g m⁻², se aproximando da testemunha sem capinas com 14,6 g m⁻².

Tabela 3. Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses) das espécies de planta daninhas em porcentagem e relação à matéria seca total e massa de matéria seca total das plantas daninhas aos 30 dias após a aplicação dos herbicidas no experimento I, safra 2022/23.

	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Monocotiledôneas	<i>Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses)</i>									
Capim-colchão (<i>Digitaria horizontalis</i>)	7,3 (4)	17,9 (10)	34,1 (50)	0,00	0,0	69,5 (14)	44,2 (20)	13,3 (33)	0,0	0,0
Capim-pé-de-galinha (<i>Eleusine indica</i>)	54,5 (16)	15,6 (20)	0,0	0,0	0,0	1,6 (17)	0,0	63,5 (34)	0,0	71,4 (50)
Tiririca (<i>Cyperus rotundus</i>)	0,6 (4)	0,8 (20)	0,0	0,0	0,0	3,5 (9)	3,0	0,0	15,8 (25)	0,0
Trapoeiraba (<i>Commelina diffusa</i>)	0,9 (12)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Eudicotiledôneas	<i>Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses)</i>									
Aipo-bravo (<i>Cyclosporum leptophyllum</i>)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8 (9)	0,0	0,0	0,0	0,0
Apaga-fogo (<i>Alternanthera tenella</i>)	20,8 (16)	65,1 (20)	65,9 (50)	0,0	83,9 (50)	3,1 (9)	47,6 (20)	0,0	48,2 (25)	0,0
Botão-de-ouro (<i>Galinsoga parviflora</i>)	4,1 (4)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corde-de-viola (<i>Ipomoea triloba</i>)	4,5 (4)	0,0	0,0	29,8 (20)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,6 (50)
Macela (<i>Achyrocline satureoides</i>)	0,4 (6)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	18,3 (33)	30,8 (25)	0,0
Mentrasito (<i>Ageranthum conyzoides</i>)	2,8 (10)	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7 (25)	3,8 (40)	0,0	0,0	0,0
Picão (<i>Bidens pilosa</i>)	2,9 (4)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Quebra-pedra (<i>Phyllanthus tenellus</i>)	0,1 (4)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rubim (<i>Leonurus sibiricus</i>)	0,1 (4)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Trevo (<i>Oxalis latifolia</i>)	0,3 (12)	0,6 (30)	0,0	70,2 (80)	16,1 (50)	0,3 (17)	1,4 (20)	0,0	5,2 (25)	0,0
Massa de matéria seca total (gramas m ⁻²)	14,63	9,92	2,36	0,05	0,06	5,81	1,63	0,28	0,10	0,30
Densidade total (plantas/m ²)	(25,5)	(10)	(2)	(5)	(2)	(11,6)	(5)	(3)	(4)	(2)

T2 – sem capina, T3 - Atrazine (1.500 g i.a ha⁻¹), T4 - Atrazine (3.000 g i.a ha⁻¹), T5 - Atrazine + Nicosulfuron (1.500 + 50 g i.a ha⁻¹), T6 - Atrazine + Nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha⁻¹), T7 - Terbutylazine (700 g i.a ha⁻¹), T8 - Terbutylazine (1.400 g i.a ha⁻¹), T9 - Terbutylazine + Nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha⁻¹), T10 -Terbutylazine + Nicosulfuron (1.400 + 50 g i.a ha⁻¹), T10 - Nicosulfuron (50 g i.a ha⁻¹). Número dentro de parênteses significam o número de plantas por m².

Tabela 4. Porcentagem de controle de plantas daninhas monocotiledôneas, eudicotiledôneas e total na cultura do milho, aos 10, 20 e 30 dias após a aplicação (DAA) dos herbicidas experimento I, safra 2022/2023.

Tratamento	Monocotiledôneas			Eudicotiledôneas			Total		
	10 DAA	20 DAA	30 DAA	10 DAA	20 DAA	30 DAA	10 DAA	20 DAA	30 DAA
Sem capina	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Capina	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Atrazine (1.500 g i.a ha ⁻¹)	52,5 ab ⁺ x	58,8 b ⁺ x	63,8 c ⁺ x	86,3 a ⁺ x	91,3 b ⁺ x	90,0 c ⁺ x	76,3 bc ⁺ x	75,0 c ⁺ x	64,4 c ⁺ x
Atrazine (3.000 g i.a ha ⁻¹)	72,5 ab ^x	78,8 ab ^x	83,8 ab ⁺ x	90,6 a ^x	95,0 ab ^x	90,6 bc ⁺ x	84,4ab ⁺ x	83,8 bc ⁺ x	81,3 abc ⁺ x
Atrazine + nicosulfuron (1.500 + 50 g i.a ha ⁻¹)	89,4 a ^x	95,0 a ^x	100,0 a ^x	96,3 a ^x	96,3 ab ^x	97,5 abc ^x	92,5 ab ^x	95,0 ab ^x	98,8 a ^x
Atrazine + nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha ⁻¹)	85,0 a ^x	98,8 a ^x	98,8 a ^x	92,5 a ^x	98,8 a ^x	98,8 ab ^x	90,0 ab ^x	98,8 a ^x	98,8 a ^x
Terbuthylazine (700 g i.a ha ⁻¹)	42,5 b ⁺ x	73,8 ab ⁺ x	78,1 bc ⁺ x	85,0 a ⁺ x	83,8 c ⁺ x	78,8 d ⁺ x	75,0 bc ⁺ x	78,8 c ⁺ x	76,9 bc ⁺ x
Terbuthylazine (1.400 g i.a ha ⁻¹)	55,0 ab ⁺ x	82,5 ab ^x	86,3 ab ^x	88,1 a ⁺ x	95,0 ab ^x	95,0 abc ^x	85,0 ab ⁺ x	87,5 abc ⁺ x	88,8 ab ^x
Terbuthylazine + Nicosulfuron (700 + 50 g i.a ha ⁻¹)	77,5 ab ^x	90,0 a ^x	98,8 a ^x	92,5 a ⁺ x	96,3 ab ^x	98,8 ab ^x	89,9 ab ^x	97,5 ab ^x	98,8 a ^x
Terbuthylazine + Nicosulfuron (1.400 + 50 g i.a ha ⁻¹)	80,0 ab ^x	96,3 a ^x	98,8 a ^x	86,9 a ^x	98,8 a ^x	100,0 a ^x	86,9 ab ^x	96,3 ab ^x	98,8 a ^x
Nicosulfuron (50 g i.a ha ⁻¹)	52,5 ab ⁺ x	88,1 a ^x	97,5 a ^x	55,0 b ⁺ x	90, bc ⁺ x	95,7 abc ^x	59,4 c ⁺ x	86,3 abc ⁺ x	96,3 a ^x

As médias com + na coluna diferem do padrão (capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As médias com x na coluna diferem do padrão (sem capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As medias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não difere entre si ao nível de significância de 5% a probabilidade pelo teste de Tukey.

Em relação as avaliações realizadas na cultura do milho, não houve diferença para as variáveis altura de plantas e de inserção da espiga entre os tratamentos com herbicidas e entre padrões com capina e sem capina (tabela 5). Não houve diferença de produtividade entre os tratamentos com herbicida e entre estes em relação ao padrão com capina. Todavia, o padrão sem capinas diferiu dos tratamentos com atrazine na dose de 3.000 g i.a ha⁻¹ e terbutylazine nas duas doses aplicados isoladamente. A testemunha sem capinas proporcionou, também, elevado grau de dificuldade de colheita, enquanto que os tratamentos com os herbicidas atrazine e terbutylazine isolados apresentaram índices de dificuldade classificados entre baixa a moderada. A colheita os tratamentos com atrazine ou terbutylazine em mistura com nicosulfuron e nicosulfuron isolado tiveram a mesma nota do padrão capina sendo a ausência de dificuldade de colheita (tabela 5).

Tabela 5 - Altura das espigas, altura das plantas, produtividade e índice de dificuldade de colheita por ocasião da colheita do milho no experimento I, safra 2022/23.

Tratamento	Altura da espiga (m)	Altura do milho (m)	Produtividade (T ha ⁻¹)	Dific. de colheita *
Sem capina	1,41	2,43	7,70	4,25
Capina	1,47	2,42	9,34	1,00
Atrazine (1.500 g i.a ha ⁻¹)	1,39 a	2,41 a	8,31 a	2,75
Atrazine (3.000 g i.a ha ⁻¹)	1,42 a	2,41 a	9,97 a ^x	2,25
Atraz + Nico (1.500 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,40 a	2,42 a	9,00 a	1,00
Atraz + Nico (3.000 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,40 a	2,40 a	9,17 a	1,00
Terbutylazine (700 g i.a ha ⁻¹)	1,38 a	2,47 a	9,58 a ^x	2,50
Terbutylazine (1400 g i.a ha ⁻¹)	1,40 a	2,40 a	9,42 a ^x	2,25
Terbut. + Nico (700 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,41 a	2,38 a	9,08 a	1,00
Terbut + Nico (1400 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,37 a	2,37 a	8,78 a	1,00
Nicosulfuron (50 g i.a ha ⁻¹)	1,36 a	2,41 a	8,62 a	1,00
CV (%)	4,69	2,55	9,09	

As médias com + na coluna diferem do padrão (capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As médias com x na coluna diferem do padrão (sem capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As medias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não difere entre si ao nível de significância de 5% a probabilidade pelo teste de Tukey.
* Dificuldade de colheita, grau de dificuldade para colheita mecanizada, 1 é ausência de dificuldade, 2 dificuldades baixa, 3 dificuldade moderada, 4 dificuldade alta e 5 inviabilidade.

Experimento II – Sistema de plantio direto

Na área experimental 12 espécies de plantas daninhas foram detectadas, das quais, quatro eram monocotiledôneas e oito eudicotiledôneas, com destaque para braquiária (*Urochloa ruziziensis*) que somou 57,7% da massa de matéria seca total aos 30 DAA no tratamento sem capinas (Tabela 6).

O controle das espécies de plantas daninhas monocotiledôneas nos tratamentos com os herbicidas atrazine e terbutylazine isolados não foi eficiente em nenhuma das avaliações de controle, se assemelhando ao padrão sem capina (Tabela 7). Nesses tratamentos observou-se que a massa de matéria seca relativa e densidade relativa para braquiária representaram mais de 89% e 31%, respectivamente, demonstrando baixa eficiência no controle de dessas espécies da família poaceae (Tabela 6), enquanto que os tratamentos com nicosulfuron isoladamente ou mistura com atrazine ou terbutylazine apresentaram índices de controle superiores a 85%, diferindo do atrazine ou terbutylazine em aplicação isolada, sendo que as misturas não diferiram do padrão capina (Tabela 7).

O controle das plantas daninhas eudicotiledôneas foi eficiente, com índices superiores a 88%, nos tratamentos com aplicação isolada de atrazine na dose 3.000 g i.a ha⁻¹, terbutylazine nas duas doses avaliadas e nicosulfuron, bem como nas misturas do nicosulfuron com atrazine ou terbutylazine, independente da dose. Todavia, o atrazine aplicado isoladamente na dose de 1.500 g i.a ha⁻¹ não apresentou eficácia, com 57,5% de controle, diferindo do tratamento com capina (Tabela 7).

O controle total de plantas daninhas aos 30 DAA foi mais eficiente quando se aplicou as misturas atrazine ou terbutylazine mais nicosulfuron e nicosulfuron isoladamente, assemelhando-se à testemunha com capina (tabela 7) e corroborando com os dados de acúmulo de matéria seca total de plantas daninhas apresentados na Tabela 6, onde se observa nos respectivos tratamentos índices inferiores aos demais tratamentos, com valores abaixo de 0,95 g m⁻², enquanto que os demais tratamentos com atrazine e terbutylazine isolados na maior dose proporcionaram acúmulo de matéria seca de 8,0 e 14,0 g m⁻², respectivamente e para os mesmos herbicidas nas menores doses o acúmulo foi de 15,29 e 14,87 g m⁻², se aproximando da testemunha sem capinas com 16,50 g m⁻² (Tabela 6).

Tabela 6. Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses) das espécies de planta daninhas em porcentagem e relação à e massa de matéria seca total das plantas daninhas aos 30 dias após a aplicação dos herbicidas na safra 2023/24.

	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Monocotiledôneas	<i>Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses)</i>									
Braquiária (<i>Urochloa ruziziensis</i>)	57,7 (4)	91,3 (31)	93,7 (66)	73,2 (57)	72,1 (40)	90,1 (30)	89,1 (62)	93,9 (62)	37,4 (47)	22,9 (20)
Capim-colchão (<i>Digitaria horizontalis</i>)	12,2 (6)	2,0 (7)	6,3 (34)	26,8 (43)	16,7 (15)	9,2 (38)	8,6 (22)	6,1 (38)	45,7 (43)	1,8 (7)
Pé-de-galinha (<i>Eleusina indica</i>)	0,6 (5)	0,3 (7)	0,0	0,0	0,0	0,3 (16)	0,0	0,0	16,9 (10)	8,1 (20)
Trapoeiraba (<i>Commelina difusa</i>)	4,3 (8)	1,3 (16)	0,0	0,0	4,7 (15)	0,0	2,2 (17)	0,0	0,0	57,2 (26)
Eudicotiledôneas	<i>Massa de matéria seca relativa e densidade relativa (valores entre parênteses)</i>									
Apaga-fogo (<i>Alternanthera tenella</i>)	0,8 (5)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Corda-de-viola (<i>Ipomoea triloba</i>)	0,2 (9)	0,04 (7)	0,0	0,0	1,8 (15)	0,2 (8)	0,0	0,0	0,0	0,0
Caruru (<i>Amaranthus</i> spp.)	1,3 (2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Erva-de-Santa-Luzia (<i>Euphorbia hirta</i>)	3,6 (12)	1,6 (18)	0,0	0,0	0,0	0,1 (8)	0,0	0,0	0,0	0,0
Picão-preto (<i>Bidens pilosa</i>)	8,7 (24)	3,4 (7)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4 (20)
Leiteiro (<i>Euphorbia heterophylla</i>)	9,0 (4)	0,1 (7)	0,0	0,0	4,8 (15)	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7 (7)
Serralha (<i>Sonchus oleraceus</i>)	1,5 (5)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Trevo (<i>Oxalis latifolia</i>)	0,2 (16)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massa de matéria seca total (gramas m⁻²)	16,50	15,29	7,98	0,50	0,50	14,03	14,87	0,95	0,82	0,86
Densidade total (plantas/m²)	(21,4)	(6,8)	(2,9)	(2,8)	(3,4)	(6,4)	(4,6)	(2,6)	(4,7)	(7,5)

T2 - sem capina, T3 - Atrazine (1.500 g i.a ha⁻¹), T4 - Atrazine (3.000 g i.a ha⁻¹), T5 - Atrazine + Nicosulfuron (1.500 + 50 g i.a ha⁻¹), T6 - Atrazine + Nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha⁻¹), T7 - Terbutylazine (700 g i.a ha⁻¹), T8 - Terbutylazine (1.400 g i.a ha⁻¹), T9 - Terbutylazine + Nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha⁻¹), T10 - Terbutylazine + Nicosulfuron (1.400 + 50 g i.a ha⁻¹), T11 - Nicosulfuron (50 g i.a ha⁻¹). Número dentro de parênteses significam o número de plantas por m².

Tabela 75. Porcentagem de controle de plantas daninhas monocotiledôneas, eudicotiledôneas e total na cultura do milho, aos 10, 20 e 30 dias após a aplicação (DAA) dos herbicidas na safra 2023/2024.

Tratamento	Monocotiledôneas			Eudicotiledôneas			Total		
	10 DAA	20 DAA	30 DAA	10 DAA	20 DAA	30 DAA	10 DAA	20 DAA	30 DAA
Sem capina	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Capina	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Atrazine (1.500 g i.a ha ⁻¹)	2,5 c ⁺	0,0 b ⁺	0,0 b ⁺	26,3 c ^{+x}	48,8 b ^{+x}	57,5 b ^{+x}	27,5 b ^{+x}	33,8 d ^{+x}	25,0 b ^{+x}
Atrazine (3.000 g i.a ha ⁻¹)	2,5 c ⁺	7,5 b ⁺	5,0 b ⁺	75,0 ab ^{+x}	92,5 a ^x	92,5 a ^x	47,5 b ^{+x}	47,5 cd ^{+x}	45,0 b ^{+x}
Atrazine + nicosulfuron (1.500 + 50 g i.a ha ⁻¹)	68,8 a ^{+x}	86,3 a ^{+x}	93,8 a ^x	85,0 ab ^x	96,3a ^x	96,3 a ^x	78,8 a ^x	90,0 ab ^x	93,8 a ^x
Atrazine + nicosulfuron (3.000 + 50 g i.a ha ⁻¹)	77,5 a ^{+x}	88,8 a ^x	92,5 a ^x	82,5 a ^x	93,8 a ^x	93,8 a ^x	81,3 a ^x	91,3 a ^x	93,8 a ^x
Terbuthylazine (700 g i.a ha ⁻¹)	42,5 c ⁺	0,0 b ⁺	0,0 b ⁺	61,3 b ^{+x}	91,3 a ^x	91,3 a ^x	42,5 b ^{+x}	45,0 d ^{+x}	35,0 b ^{+x}
Terbuthylazine (1.400 g i.a ha ⁻¹)	0,0 c ⁺	5,0 b ⁺	5,0 b ⁺	80,0 ab ^x	93,8 a ^x	91,3 a ^x	40,0 b ^{+x}	40,0 d ^{+x}	42,5 b ^{+x}
Terbuthylazine + Nicosulfuron (700 + 50 g i.a ha ⁻¹)	70,0 a ^{+x}	85,0 a ^{+x}	88,8 a ^x	83,8 ab ^x	96,3 a ^x	97,5 a ^x	77,5 a ^{+x}	88,8 ab ^x	92,5 a ^x
Terbuthylazine + Nicosulfuron (1.400 + 50 g i.a ha ⁻¹)	73,8 a ^{+x}	86,3 a ^{+x}	88,8 a ^x	86,3 a ^x	97,5 a ^x	96,3 a ^x	77,5 a ^{+x}	91,3 a ^x	90,0 a ^x
Nicosulfuron (50 g i.a ha ⁻¹)	43,8 b ^{+x}	80,0 a ^{+x}	85,0 a ^{+x}	30,0 c ^{+x}	76,3 ab ^x	88,8 a ^x	43,8 b ^{+x}	68,8 bc ^{+x}	85,0 a ^x

As médias com ⁺ na coluna diferem do padrão (capina) e médias com ^x na coluna diferem do padrão (sem capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As medias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não difere entre si ao nível de significância de 5% a probabilidade pelo teste de Tukey.

Em relação às variáveis relacionadas à cultura do milho, observa-se que altura da planta (1,62 a 2,08) e altura de inserção da espiga (1,05 a 1,30) não tiveram diferença em relação às testemunhas com capina e sem capina (Tabela 8), enquanto que para produtividade, todos os tratamentos com herbicidas foram semelhantes a testemunha com capina e atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹ apresentou produtividade inferior aos tratamentos com aplicação terbuthylazine 700 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine 1400 g i.a ha⁻¹ mais nicosulfuron e nicosulfuron isolado, enquanto que os tratamentos atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹, terbuthylazine 700 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine 1400 g i.a ha⁻¹ foram semelhantes a testemunha sem capina (tabela 8).

O índice de dificuldade de colheita foi maior no tratamento sem capinas, onde a prática da mesma obteve nota de 4,75, indicando de alta dificuldade a inviabilidade da colheita mecanizada. Entre os tratamentos com herbicidas, observa-se que as misturas de atrazine ou terbuthylazine mais nicosulfuron e nicosulfuron isolado proporcionaram baixo grau de dificuldade, com notas iguais ou inferiores a 2,0 e os tratamentos de atrazine ou terbuthylazine isolados apresentaram índices de 2,5 a 3,25, se enquadrando na faixa de baixa à moderada dificuldade de colheita (tabela 8).

Tabela 86. Altura da espiga, altura da planta, produtividade e índice de dificuldade de colheita do milho na safra 2023/2024.

Tratamento	Altura da espiga (m)	Altura do milho (m)	Produtividade (t ha ⁻¹)	Dific. de colheita *
Sem capina	1,15	1,62	5,83	4,25
Capina	1,10	1,81	7,37	1,00
Atrazine (1.500 g i.a ha ⁻¹)	1,30 a	2,08 a	8,18 ab ^x	2,75
Atrazine (3.000 g i.a ha ⁻¹)	1,05 a	1,66 a	5,89 b	2,50
Atraz + Nico (1.500 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,22 a	1,96 a	7,45 ab ^x	2,00
Atraz + Nico (3.000 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,10 a	1,71 a	7,83 ab ^x	1,75
Terbut. (700 g i.a ha ⁻¹)	1,16 a	1,82 a	7,33 ab	2,75
Terbuthylazine (1400 g i.a ha ⁻¹)	1,06 a	1,82 a	7,56 ab	3,25
Terbut. + Nico (700 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,24 a	1,98 a	8,82 a ^x	1,75
Terbut + Nico (1400 + 50 g i.a ha ⁻¹)	1,28 a	2,00 a	8,80 a ^x	1,50
Nicosulfuron (50 g i.a ha ⁻¹)	1,17 a	2,03 a	9,63 a ^x	1,25
CV (%)	11,5	12,4	14,79	

As médias com célula verde na coluna não diferem do padrão (capina) ao nível de α (5%) de probabilidade pelo teste de Dunnett. As medias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não difere entre si ao nível de significância de 5% a probabilidade pelo teste de Tukey.

* Dificuldade de colheita, grau de dificuldade para colheita mecanizada, 1 é ausência de dificuldade, 2 dificuldade baixa, 3 dificuldade moderada, 4 dificuldade alta e 5 inviabilidade de colheita mecanizada.

4. Discussão

O controle de plantas daninhas monocotiledôneas não foi eficiente quando se utilizou os herbicidas atrazine e terbuthylazine aplicados isoladamente, nas doses de 1400 e 700 g i.a ha⁻¹, respectivamente, no experimento I, conduzido na safra 2022/23 (Tabela 4), quando houve predominância das espécies capim-colchão e capim-pé-de-galinha (Tabela 3) e nas duas doses no experimento conduzido na safra 2023/24 (Tabela 7), com predominância da *braquiária ruziziensis* (Tabela 5), sendo importante salientar que os respectivos tratamentos também diferiram do padrão com capinas.

O atrazine é um herbicida muito eficiente no controle de eudicotiledôneas e regular no controle de monocotiledôneas (Silva 2007), especialmente, quando aplicado em pós-emergência, fato este que favorece sua utilização na consorciação do milho com braquiária, conforme evidenciado por Jakelaitis et al. (2004) e Freitas et al. (2005), em que o atrazine aplicado isoladamente não proporcionou nenhuma eficiência sobre espécies gramíneas como *U. brizantha* e *U. plantaginea*.

Quando foi realizada a aplicação da mistura de atrazine ou terbuthylazine com nicosulfuron, o controle das plantas daninhas monocotiledôneas foi excelente, com índices superiores a 88%, aos 30 DAA, nos dois experimentos (Tabelas 4 e 7). Essa alta eficiência se deve principalmente ao herbicida nicosulfuron que mesmo quando aplicado isolado possui controle de monocotiledôneas superior a 85% aos 30 DAA.

Os índices de controle de plantas daninhas eudicotiledôneas não foram satisfatórios nos tratamentos com aplicação dos herbicidas atrazine 1.500 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine 700 g i.a ha⁻¹ no experimento I (Tabela 4), e com aplicação de atrazine 1500 g i.a ha⁻¹ no experimento II, indicando que as menores doses recomendadas em bula não foram eficientes no controle de eudicotiledôneas. Os demais tratamentos com herbicidas o controle foi eficiente, com índices superiores a 90%. Todavia, a aplicação do atrazine e terbuthylazine nas maiores doses deve ser realizada com cautela, pois podem resultar em ação residual para culturas sucessoras sensíveis, como soja e feijão (*carryover*).

Para o controle total de plantas daninhas, a aplicação de atrazine ou terbuthylazine isolado não foi tão eficiente quando comparado às misturas atrazine ou terbuthylazine mais nicosulfuron e nicosulfuron isolado, cujos controles foram superiores a 95 % no experimento I (Tabela 4) e de 85,0% no experimento II (Tabela 7).

A utilização dos herbicidas atrazine ou terbuthylazine associada ao nicosulfuron aumentaram o espectro e ação do atrazine e terbuthylazine no controle de plantas daninhas independente da dose utilizada. O mesmo foi observado Galon e colaboradores (2018), avaliando o controle de plantas em híbridos de milho e em experimento avaliando o controle de plantas daninhas como poaia-branca (*Richardia brasiliensis*), capim-torpedo (*Panicum repens*), grama ceda (*Cynodon dactylon*), tiririca (*Cyperus rotundus*) e o total de plantas daninhas, enquanto que Riswandi (2020) constataram que os tratamentos com as misturas atrazine e doses variadas de nicosulfuron foram semelhantes entre si e superiores a testemunha sem capina.

A mistura de atrazine com nicosulfuron também é utilizada o consórcio milho com braquiária. Jakelaitis et al. (2004) e Freitas et al. (2005) obtiveram resultados satisfatórios sobre plantas daninhas eudicotiledôneas e plantas daninhas gramíneas, além da contenção da taxa de crescimento da *U. brizantha* mediante a aplicação de atrazine (2,0 kg i.a ha⁻¹) em mistura com subdose nicosulfuron (4 a 8 g i.a ha⁻¹).

Em face ao exposto, faz-se necessário a mistura de herbicidas, com doses mais baixas dos mesmos para alcançar índices de controle satisfatórios, reduzindo o risco de *carryover*. Doses mais baixas também reduzem os riscos ambientais, relacionados a lixiviação (Freitas et al. 2024).

Em relação a produtividade, verificou-se no experimento I que não houve diferença entre a testemunhas com capina e os tratamentos com herbicidas, enquanto que os tratamentos atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹, terbuthylazine 700 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine 1400 g i.a ha⁻¹ foram superiores a testemunha sem capina (tabela 5). Entre si todos os tratamentos com herbicidas foram iguais em relação a produtividade.

No que diz respeito ao índice de dificuldade de colheita os tratamentos atrazine ou terbuthylazine mais nicosulfuron e nicosulfuron 50 g i.a ha⁻¹ obtiveram os melhores resultados, com índice igual a 1 ou seja, ausência de dificuldade. A aplicação isolada do atrazine ou terbuthylazine resultaram em dificuldade baixa a moderada e no tratamento sem capinas, teve a colheita mecânica inviabilizada, além da queda na produtividade.

A redução do índice de dificuldade de colheita é importante pois demonstra a eficácia dos herbicidas no controle de plantas daninhas que podem prejudicar ou inviabilizar da colheita, além de afetar a maturação dos grãos e a instalação da cultura

seguinte devido ao aumento no banco de sementes, de modo a elevar o custo de produção (Maqsood et. al. 2020).

No experimento II, o atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine nas duas doses não diferiram da testemunha sem capinas e o atrazine 3.000 g i.a ha⁻¹ apresentou produtividade inferior aos tratamentos com aplicação terbuthylazine 700 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine 1400 g i.a ha⁻¹ mais nicosulfuron e nicosulfuron isolado (Tabela 8). Menores índices de controle de plantas daninhas monocotiledôneas nos tratamentos com aplicação isolada de atrazine o terbuthylazine, independente da dose (Tabela 7), em que a *U. ruziziensis* foi a espécie dominante, com cerca de 90% da matéria seca total acumulada (Tabela 6), demonstra a ineficácia desses herbicidas para espécies do gênero *Uroclhoa*. Entretanto, tal informação também pode ser interpretada de forma positiva, uma vez que indica a viabilidade do uso do terbuthylazine, assim como já demonstrado para o atrazine em sistemas consorciados de milho com braquiária, ou até mesmo na implantação de pastagens (Jakelaitis et al., 2004; Freitas et al., 2005).

As maiores taxas de acúmulo de matéria seca da braquiária observadas nos tratamentos com os herbicidas atrazine e terbuthylazine isolados em relação à testemunha sem capinas (Tabela 6), se deve ao controle das outras espécies infestantes, especialmente as eudicotiledôneas pelos referidos herbicidas e também, às condições climáticas, com baixos índices pluviométricos na fase inicial do período experimental, na safra 2023/24 (Figura 1) que reduziu a taxa de crescimento do milho, e com isso possibilitou a entrada de luminosidade nas entrelinhas, favorecendo assim, o crescimento da braquiária, que é uma planta com mecanismo fotossintético C₄.

Em relação a dificuldade de colheita, verifica-se na Tabela 8, que os tratamentos com nicosulfuron isolado ou em mistura foram os que obtiveram baixo grau de dificuldade de colheita e mas a aplicação isolada do atrazine ou terbuthylazine proporcionaram grau moderado. A testemunha sem capinas teve o índice de colheita mecanizada classificado como inviável (Tabela 8).

5. Conclusão

Diante dados apresentados conclui-se que o terbuthylazine pode ser um substituto ao atrazine, por ambos apresentaram eficácia semelhante sobre o controle de plantas daninhas, quando aplicados isolados ou em mistura com nicosulfuron. Quando aplicados em mistura com nicosulfuron (60 g i.a ha⁻¹), os herbicidas atrazine

e terbutylazine podem ser utilizados na menor dose recomendada na bula, respectivamente nos valores 1.500 e 700 g i.a ha⁻¹.

Referências

ALBUQUERQUE, F. P.; DE OLIVEIRA, J. L.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FRACETO, L. F. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 134868, 2020.

BETHSASS, J.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 12, n. 3, p. 260-267, 2006.

BOTTCHER, A. A.; ALBRECHT, A. J. P.; ALBRECHT, L. P.; SILVA, A. F. M.; DE FREITAS, J.; SOUZA, T. Terbutylazine herbicide: an alternative to atrazine for weed control in glyphosate-tolerant maize. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 57, n. 8, p. 609–616, 2022.

FRANÇA, G. V. S.; OLIVEIRA, G. A.; DINIZ, C. A.; REIS, M. R. (2016). Residues of atrazine and tembotrione in the soil affect the initial growth of beets¹. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 15, n. 2, p. 195-204, 2016.

FREITAS, F. C. L.; DAMO, L.; MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Adjuvantes, formulações e misturas de herbicidas em tanque de pulverização. In: MENDES, K. F. (Org.). **Plantas Daninhas: Avanços Tecnológicos**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2024, v. 1, p. 47–74.

GALON, L.; DE DAVID, F. A.; FORTE, C. T.; JÚNIOR, F. W.; RADUNZ, A. L.; KUJAWINSKI, R.; MOSSI, A. J. Chemical management of weeds in corn hybrids. **Weed Biology and Management**, v. 18, n. 1, p. 26–40, 2018.

GALON, L.; DA SILVA, A. M.; BRUNETTO, L.; MELO, T. S.; DILL, J. M.; CONCENÇO, G. Morphological responses of maize hybrids under competition with hairy beggarticks. **Revista Caatinga**, v. 36, p. 41–52, 2023.

HRAC. Mecanismo de ação dos herbicidas. Disponível em: <https://www.hrac-br.org/mecanismosdeacao>. Acesso em: maio 2024.

IBAMA. Comercialização de agrotóxico 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos>. Acesso em: 20 maio 2024.

JANARY JÚNIOR. Projeto proíbe uso de agrotóxicos que contenham atrazina no Brasil. **Agência Câmara de Notícias**, Brasília, 26 fev. 2024. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/1038123-projeto-proibe-uso-de-agrotoxicos-que-tenham-atrazina-no-brasil/>. Acesso em: 20 maio 2024.

MANCUSO, MAURICIO ANTONIO CUZATO; NEGRISOLI, EDUARDO; PERIM, LUCAS. Efeito residual de herbicidas no solo (€ œCarryover€). *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 10, n. 2, p. 151-164, 2011.

MAQSOOD, Q.; ABBAS, N.; IQBAL, R.; SERAP, K.; IQBAL, A.; SABAGH, A. E. Overviewing of weed management practices to reduce weed seed bank and to increase maize yield. **Planta Daninha**, v. 38, e020199716, 2020.

MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In*: MENDES, K. F.; DA SILVA, A. A. **Plantas daninhas: biologia e manejo**. São Paulo: Oficina de Textos, v. 2, p. 100–153, 2022.

MEROTTO, A.; GAZZIERO, D. L. P.; OLIVEIRA, M. C.; SCURSONI, J.; GARCIA, M. A.; FIGUEROA, R.; TURRA, G. M. Herbicide use history and perspective in South America. **Advances in Weed Science**, v. 40, spe1, p. 1–18, 2022.

PESTICIDE PROPERTIES DATA BASE – PPDB. Atrazine, 2024. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/43.htm>. Acesso em: 4 mar. 2024.

PONTES JUNIOR, V. B.; MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In*: MENDES, K. F.; DA SILVA, A.

A. **Plantas daninhas: biologia e manejo**. São Paulo: Oficina de Textos, v. 2, p. 100–153, 2022.

RISWANDI, D.; SUMEKAR, Y.; KURNIADIE, D. The effectiveness of the atrazine + nicosulfuron herbicide on weed suppression and its effect on corn (*Zea mays* L.) crop yield. **International Journal of Botany Studies**, v. 5, n. 3, p. 534–537, 2020.

RIZZARDI, M. A.; et al. Controle de plantas daninhas em milho em função de épocas de aplicação de nitrogênio. **Planta Daninha**, v. 26, p. 113–121, 2008.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 7. ed. Londrina: Produção Independente, 2018. 764 p.

STREHLOW, B.; DE MOL, F.; GEROWITT, B. Herbicide intensity depends on cropping system and weed control target: unraveling the effects in field experiments. **Crop Protection**, v. 129, p. 105011, 2020.

SZEWCZYK, R.; RÓŻALSKA, S.; MIRONENKA, J.; BERNAT, P. Atrazine biodegradation by mycoinsecticide *Metarhizium robertsii*: insights into its amino acids and lipids profile. **Journal of Environmental Management**, v. 262, p. 110304, 2020.

THIEL, C. H.; DAVID, F. A. D.; GALON, L.; DEUNER, S.; FORTE, C. T.; PERIN, G. F.; CONCENÇO, G. Physiology of weeds in intraspecific competition. **Journal of Agricultural Science**, v. 10, n. 6, p. 334, 2018.

TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A.; KRUSE, N. D.; PRATES, M. V. B.; GUSTMAN, M. S.; NUNES, A. L.; ARGENTA, G. Manejo químico de plantas daninhas na cultura do milho em função de características morfofisiológicas e redução de espaçamento da cultura. **Planta Daninha**, v. 26, p. 845–853, 2008.

VERGUTZ L.; NOVAIS R. F.; VALADARES R. V. Recomendação de corretivos e adubação. *In*: GALVÃO J. C. C; BORÉM ALUÍZIO; PIMENTEL M. A. **Milho do plantio a colheita**. Viçosa: Editora UFV, 2 ed, p. 107 -138, 2017.

Anexo



Com capina



Sem capina

Atrazine (1500 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (700 g i.a ha⁻¹)Atrazine (3000 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (1400 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (1.500 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut. + Nico (700 + 60 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (3.000 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut. + Nico (1.400 + 60 g i.a ha⁻¹)Nicosulfuron (60 g i.a ha⁻¹)

Figura 3. Fotos 30 DAA experimento convencional – 2022/2023



Com capina



Sem capina

Atrazine (1500 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (700 g i.a ha⁻¹)Atrazine (3000 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (1400 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (1.500 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut. + Nico (700 + 60 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (3.000 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut. + Nico (1.400 + 60 g i.a ha⁻¹)Nicosulfuron (60 g i.a ha⁻¹)

Figura 4. Fotos colheita do experimento convencional – 2022/2023

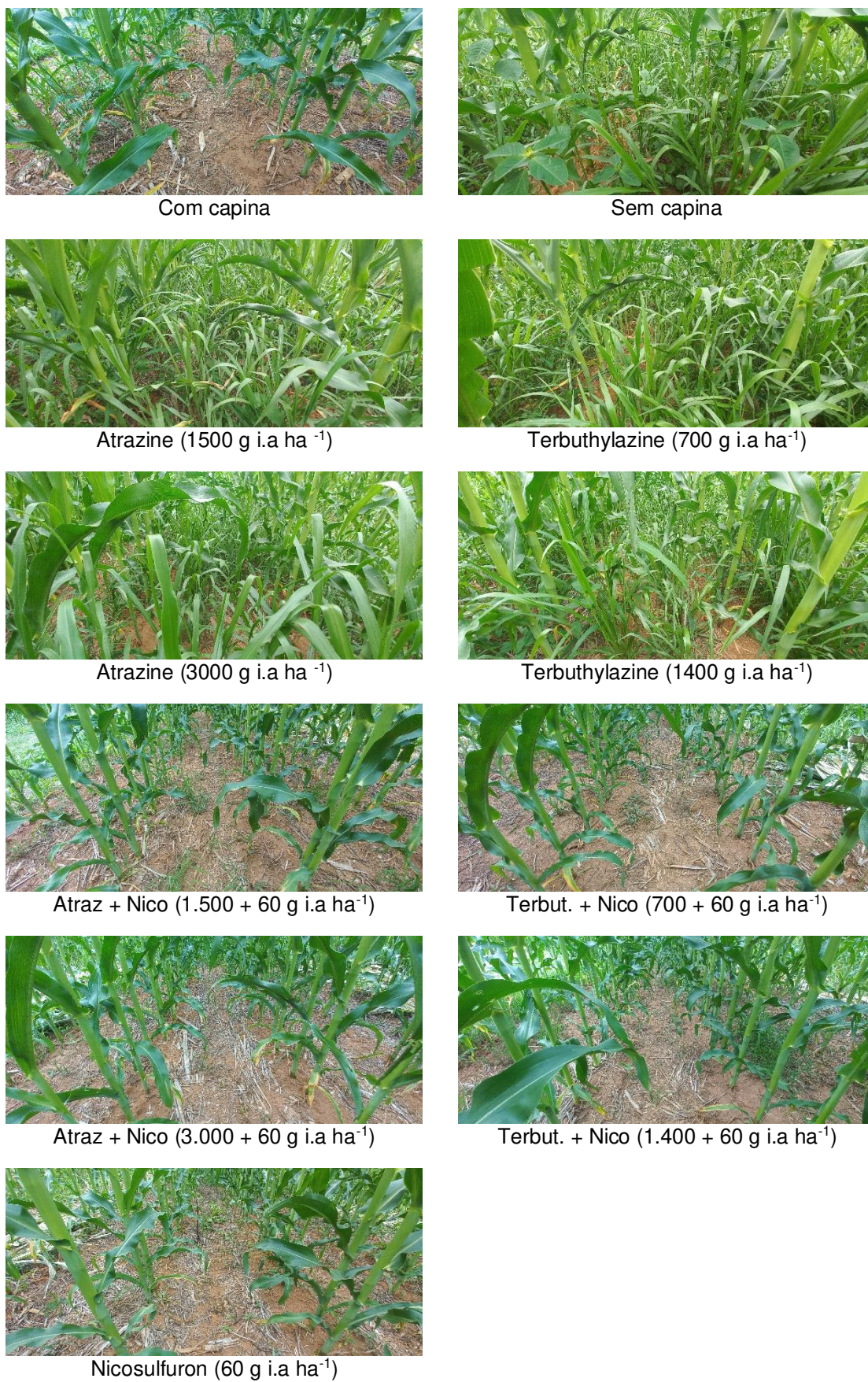


Figura 5. Fotos 30 DAA do experimento plantio convencional – 2023/2024



Com capina



Sem capina

Atrazine (1500 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (700 g i.a ha⁻¹)Atrazine (3000 g i.a ha⁻¹)Terbutylazine (1400 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (1.500 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut + Nico (700 + 60 g i.a ha⁻¹)Atraz + Nico (3.000 + 60 g i.a ha⁻¹)Terbut + Nico (1.400 + 60 g i.a ha⁻¹)Nicosulfuron (60 g i.a ha⁻¹)

Figura 6. Fotos colheita do experimento plantio convencional – 2023/2024

Capitulo 3. Persistência e risco de lixiviação dos herbicidas terbuthylazine e atrazine em condições de campo

Resumo

O controle químico é amplamente utilizado no controle de plantas daninhas devido ao seu baixo custo, elevada eficiência e rendimento operacional em relação a outros métodos de controle. No entanto, após a aplicação, os herbicidas interagem com o solo por meio de processos de sorção, degradação e transporte, influenciados pelas características do solo, condições climáticas e características físico-químicas dos herbicidas. O atrazine é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil, mas tem sido restrito em outros países devido ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por lixiviação. Por isso, o terbutylazine é proposto como principal substituto. Este estudo teve como objetivo avaliar a persistência e potencial de lixiviação do atrazine e terbutylazine em área de cultivo de milho, utilizando técnicas de bioensaio e cromatografia líquida. O experimento foi conduzido em área de cultivo de milho em Latossolo Vermelho-Amarelo, com aplicação de atrazine (3.000 g ha^{-1}), terbutylazine (1.400 g ha^{-1}) e testemunha (capina manual). Coletas de solo nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 foram realizadas aos 4, 10, 16, 32, 66 e 114 dias após a aplicação. A detecção do herbicida foi realizada por meio de bioensaio, utilizando-se o pepino (*Cucumis sativus*) como planta indicadora, e por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No bioensaio o terbutylazine foi identificado na camada de 0-10 cm até 32 DAA e nenhuma intoxicação foi observada nas amostras contendo atrazine. Quando se utilizou a CLAE, o atrazine foi detectado em todas as profundidades avaliadas até os 16 DAA, enquanto o terbutylazine até 32 DAA apenas na camada de 0-10 cm. Conclui-se que apesar da maior persistência no solo, o terbutylazine mostrou-se mais seguro que o atrazine em relação ao risco de lixiviação.

Palavras chave: Risco de contaminação, bioensaio, cromatografia líquida

1. Introdução

O controle químico com herbicidas é o método mais empregado para o controle de plantas daninhas devido ao seu baixo custo, elevado rendimento operacional e elevada eficiência (Pontes Junior et al., 2022). No entanto, após a aplicação, o principal destino dos herbicidas é solo, onde ocorrem diferentes processos que influenciam sua persistência e lixiviação (Law et al., 2009). Dentre esses processos se destacam a sorção, que ocorre quando o herbicida é retido nas partículas do solo; a degradação, que compreende um conjunto de transformações físicas, químicas e biológicas que resultam na formação de metabolitos ou à completa mineralização do composto; e o transporte, que pode ocorrer por meio da lixiviação ou escoamento superficial (Silva et al., 2007).

Os processos de retenção, transformação e transporte de herbicidas são influenciados pelas características do solo, como o tipo e os teores de argila, teor de matéria orgânica e pH, bem como as condições climáticas no período que sucede a aplicação e pelas propriedades do herbicida, incluindo capacidade sorptiva, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), solubilidade e pK_a (Silva et al., 2007). Dessa forma os herbicidas podem apresentar comportamentos diferentes, mesmo quando aplicados nas mesmas áreas em diferentes épocas. Em alguns casos, isso pode comprometer a eficiência ou causar problemas ambientais, como no caso do atrazine (6-chloro-4-N-ethyl-2-N-propan-2-yl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (PPDB, 2024a), que, apesar de ser o terceiro herbicida mais utilizado no Brasil (IBAMA, 2022), é o pesticida com maior número de relatos sobre pesticidas em água. Fato esse que tem levado ao impedimento do seu uso em diversos países por causa da contaminação águas subterrâneas, além dos riscos à saúde humana (Stradtman; Freeman, 2021 PAN, 2024).

No Brasil, a proibição do atrazine está em discussão, podendo resultar na restrição de seu uso (Janary Júnior, 2024). Em face ao exposto, é necessário que se tenha estudos sobre outros herbicidas para substituição do atrazine e dentre estes, tem se destacado o terbuthylazine (2-N-tert-butyl-6-chloro-4-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Kebede & Anbasa, 2017; Currie & Geier, 2018; Bottcher et al., 2022), que assim como o atrazine, pertence ao grupo das triazinas e tem como mecanismo de ação a inibição fotossistema II. Todavia, o terbuthylazine possui características que proporcionam comportamento distinto no solo com relação à sorção, lixiviação e

persistência. O atrazine possui K_{ow} 2,7; solubilidade de 35 mg L^{-1} , pK_a 1,7 pressão de vapor de 0,039 mPa. Já o terbuthylazine tem K_{ow} 3,4, solubilidade de $6,6 \text{ mg L}^{-1}$, pK_a 2,0 e pressão de vapor de 0,152 mPa (PPDB, 2024b).

O comportamento dos herbicidas no solo, em relação ao processo de lixiviação e persistência, pode ser avaliado por meio de estudos que possibilitam determinar até qual profundidade o herbicida se desloca no perfil e por quanto tempo permanece ativo. Essa avaliação pode ser realizada por ensaios biológicos, usando plantas indicadoras para detectar a presença do herbicida, ou por métodos cromatográficos, que permitem sua detecção e quantificação.

Dessa forma, o intuito deste trabalho foi avaliar a persistência e o potencial de lixiviação dos herbicidas atrazine e terbuthylazine em condições de campo por meio de bioensaio e cromatografia.

2. Material e métodos

2.1 Caracterização da área e delineamento experimental

O experimento foi conduzido em campo no período de novembro de 2022 a abril de 2023, na Unidade de Ensino Pesquisa e Extensão em Produção de Grandes Culturas e Bioenergia (UEPE-GCBE Aeroporto), pertencente ao Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), no município de Viçosa-MG.

A área onde foi conduzida a pesquisa ($20^{\circ}44'39.2''\text{S}$ $42^{\circ}50'40.9''\text{W}$) é constituída de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Antes da implantação do experimento, foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm para realização de análises físicas e químicas com base na metodologia proposta pela Embrapa (tabela 1).

Tabela 1. Características físico-químicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), coletados na profundidade de 0-20 e 20 -40 cm.

Análise física													
Camada	Areia	Silte (Dag Kg ⁻¹)			Argila			Classe textural					
0-20	51	14			35			Franco argilo arenoso					
20-40	46	8			46			Argila					

Análise química													
Solo	pH (H ₂ O)	P (mg dm ⁻³)	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	t	T	V	m	MO (dag kg ⁻¹)
				------(Cmol _c dm ⁻³)-----								---(%)-	
0-20	5,7	7,1	76	2,48	0,98	0,10	3,63	3,65	3,75	7,28	50,1	2,7	2,30
20-40	4,8	2,6	69	0,52	0,21	1,0	5,1	0,93	1,92	6,01	15,3	53	2,4

V: saturação de bases, SB- soma de bases; T: CTC total, t: CTC efetiva; MO: matéria orgânica, P-rem: Fosforo remanescente, pH: potencial hidrogenionico, m: saturação por alumínio.

*Análises realizadas segundo a metodologia da Empresa de Brasileira de Pesquisa e Agropecuária - Embrapa, 1997.

Os dados referentes as temperaturas máximas e mínimas diárias e de precipitação pluviométrica no período de condução do experimento estão apresentados na figura 1 e o acumulo de chuva até o final das coletas na tabela 8.

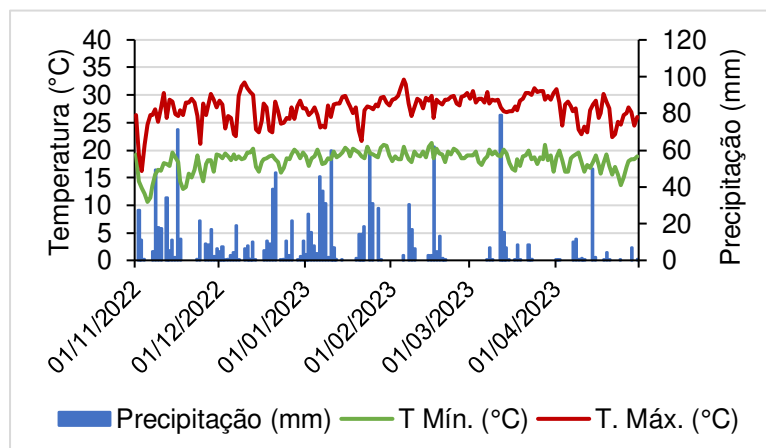


Figura 1. Dados de precipitação e temperatura mínima e máxima nos meses de condução experimentos. Fonte: (INMET, 2024).

Tabela 2. Acumulo de chuva entre as coletas do experimento após 4, 10, 16, 32, 66, 114 dias após a aplicação.

Dias após aplicação	Milímetros de chuva acumulados
4	26
10	45
16	60
32	374
66	1363
114	3737

O experimento foi conduzido em esquema de parcelas subdivididas distribuído no delineamento de blocos casualizados. As parcelas foram constituídas de três níveis de herbicidas, sendo atrazine (3.000 g ha⁻¹ i.a.), terbuthylazine (1.400 g ha⁻¹ i.a.) e testemunha sem aplicação com capina manual, e as subparcelas foram constituídas de solo coletado em quatro profundidades (0–10, 10–20, 20–30 e 30–40 cm).

O experimento foi conduzido em uma área de cultivo de milho (híbrido DKB 390). As parcelas consistiram de cinco fileiras de milho, com espaçamento de 0,8 m e densidade de 5,5 plantas per metro linear, cada uma com 5,0 m de comprimento. As amostras de solo foram coletadas nas duas fileiras centrais, desconsiderando-se 1,0 m em cada extremidade das fileiras.

2.2 Aplicação dos herbicidas

A aplicação de herbicidas atrazine (AclamadoBR[®], 500 g L⁻¹, Ourifino) na dose de 3000 g i.a ha⁻¹ e terbuthylazine (Sonda[®], 500 g L⁻¹, IHARA). Para tal, utilizou-se um pulverizador costal, pressurizado com CO₂, munido de uma barra com duas pontas tipo leque modelo XR11003, espaçadas de 0,40 m. A pressão foi de 1,0 bar, com velocidade de deslocamento de 4,64 km h⁻¹ e volume de calda de 220 L ha⁻¹. Um adjuvante óleo vegetal (Aureo[®]) na proporção de 0,5% foi adicionado na calda. No momento da aplicação as condições climáticas do experimento foram de velocidade do vento de 3,9 km h⁻¹, Umidade Relativa de 85%, e temperatura de 22° C.

2.3 Coleta de solo para detecção dos herbicidas

As coletas de solo foram realizadas aos 4, 10, 16, 32, 66 e 114 dias após aplicação (DAA), utilizado um trado de aço galvanizado com formato cilíndrico com 10 cm de diâmetro, com marcações de seção a cada 10 cm de profundidade. O trado foi

introduzido no solo com auxílio de uma marreta de 6,0 kg, retirando-se as seções de 10 em 10 cm a partir da camada superior. A cada amostragem, o trado era limpo para evitar possível contaminação das amostras (SOUZA, 2022). As amostras foram homogeneizadas e separadas em duas frações: 10 gramas foram colocadas em saco de polietileno e armazenadas em freezer à -20 °C para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), e o restante, cerca de 300 gramas, foi utilizada para condução ensaio biológico, também sendo armazenadas em freezer para viabilizar a condução dos experimentos de todas épocas de coleta simultaneamente.

2.4 Bioensaio

O bioensaio de todas amostras coletadas foi realizada em casa de vegetação no período de 01 a 18 de março 2023. As amostras foram descongeladas e em seguida colocadas em vasos de 0,300 dm³, com fundos vedados. Esses vasos foram então colocados em casa de vegetação, onde foram semeadas cinco sementes de *Cucumis sativus* (pepino) como planta indicadora da presença de atrazine e terbuthylazine (Duque et. al., 2020). Após a emergência das plântulas foi realizado desbaste, deixando-se apenas três plantas de pepino por vaso. Aos 7 e 14 dias após emergência (DAE) foi adicionado 5 mL por vaso de solução nutritiva adaptada de Hoagland (1950).

Aos 21 DAE da espécie indicadora, foram realizadas avaliações visuais de intoxicação nas plantas, atribuindo-se notas de 0 a 100%, onde 0 indicava ausência de sintomas e 100 a morte das plantas (SBCPD, 1995). Após avaliação visual, as plantas foram cortadas rente ao solo, e a parte aérea foi acondicionada em sacos de papel e colocada em estufa 70 °C (\pm 2) até atingir massa constante. A massa de matéria seca relativa (%) foi determinada, comparando-se a testemunha sem aplicação de herbicidas.

2.5 Ensaio por cromatografia

A extração dos herbicidas foi utilizada utilizando o método de extração sólido-líquido (Aguilar, 2019). Primeiramente, 4,0 g de solo de cada amostra foram pesadas em tubos falcon de 50 mL. A seguir, adicionou-se 5,0 mL de solução extratora, preparada com metanol:acetonitrila:água na proporção 30:30:40 (v/v). Os tubos foram

vedados e submetidos à agitação vertical a 80 rpm por 1h. Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 4000 rpm por 7 min em uma centrifuga. Após essa etapa, aproximadamente 2 mL de sobrenadante foram recuperados e filtrado membrana PTFE de 0,45 µm (Millipore). O filtrado obtido foi transferido para vials de 1,5mL para posterior análise por CLAE.

Validação do método de extração:

Antes de iniciar a extração das amostras, o método foi validado conforme os critérios estabelecidos pelo INMETRO (2017), envolvendo os seguintes parâmetros:

Seletividade: realizada pela comparação de cromatogramas obtidos após o processo de extração, com e sem a presença do herbicida, sendo essa etapa realizada em triplicata.

Linearidade: verificada por meio da construção de curva analítica, na qual o solo foi fortificado com concentrações crescentes dos herbicidas (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 mg/L). O processo de extração foi realizado para cada concentração e, em seguida, os pontos da curva foram injetados no cromatógrafo. Com os dados obtidos foi expressão matemática para calcular a concentração do analito nas amostras. A linearidade da curva analítica foi avaliada através da análise de variância do modelo linear obtido.

Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ): calculados com base no desvio padrão (DP) do branco (em triplicata) e na inclinação (b) da curva analítica (CA), pelas formulas:

$$LD = \frac{3,3 s}{b} \qquad LQ = \frac{10 s}{b}$$

Recuperação: Determinada por meio da equação a baixo, onde o valor observado é a concentração do herbicida adicionado a uma amostra isenta e o valor recuperado é a concentração de herbicida obtido após a extração. Esse estudo foi realizado em três concentrações: baixa (0,1 mg L⁻¹), média (2,0 mg L⁻¹) e alta (4,0 mg L⁻¹) e em três repetições de cada dose. Para essas concentrações, o valor obtido para a recuperação deve estar entre 80 a 110 %.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{valor observado}}{\text{valor recuperado}} \times 100$$

Repetibilidade: Determinada por meio do cálculo do desvio padrão relativo, considerando três concentrações, baixa ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), média ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e alta ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$) e seis repetições de cada dose. Os valores aceitáveis para o desvio padrão deve ser inferior a 11% para a menor dose e 15% para as demais.

Precisão intermediária: Foi avaliada por meio da extração de três concentrações, baixa ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), média ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e alta ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$), realizadas em triplicata, durante 3 dias diferentes. Os resultados foram analisados por ANOVA, com o objetivo de verificar se há diferenças significativas entre os dias, assegurando a reprodutibilidade do método.

Quantificação dos Herbicidas: Após confirmar a confiabilidade do método de extração dos herbicidas, foi realizada a quantificação do atrazine e terbuthylazine das amostras congeladas. A análise foi realizada por CLAE, utilizando um cromatógrafo (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., $5 \mu\text{m}$ de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas foram otimizadas para cada herbicida. A fase móvel foi composta por acetonitrila e água acidificada a 0,01% com ácido fosfórico), na proporção 40:60 (v:v) para atrazine e 50:50 (v/v) para terbuthylazine. O volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, fluxo de 1 mL min^{-1} para ambos. A detecção foi realizada nos comprimentos de onda de 221 para atrazine e 223 nm para terbuthylazine. Após a extração, a porcentagem de detecção e a quantificação dos herbicidas nas amostras foi realizado conforme a profundidade e época de coleta.

2.6 Análise estatística

No ensaio biológico, as medias da massa de matéria seca das plantas indicadoras aos 3 DAA foram submetidas a ANOVA. Quando significativo, o teste de Dunnet foi realizado tendo como padrão a testemunha sem aplicação, para cada profundidade. Nas demais épocas de avaliação e para as notas de intoxicação, foi realizada uma análise descritiva em base ao desvio padrão.

Os resultados cromatográficos foram submetidos a uma análise descritiva, indicando a concentração média de herbicida nas amostras (mg L^{-1}), o desvio padrão e a porcentagem de amostras em que em que o herbicida foi detectado em cada tratamento.

3. Resultados

3.1 Biológico

As plântulas de pepino não apresentaram sintomas visuais de intoxicação nas amostras de solo contendo atrazine, independentemente da profundidade e época de avaliação. Em contraste, para o terbutylazine foram observados sintomas de intoxicação, indicando ação do herbicida nas amostras de solo coletadas de 0 a 10 cm aos 4, 10 e 16 DAA (Figura 2 e 3).



Figura 2. Ensaio biológico para os herbicidas atrazine e terbutylazine nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 cm após 4, 10, 16, 32, 66, 114 dias após a aplicação.

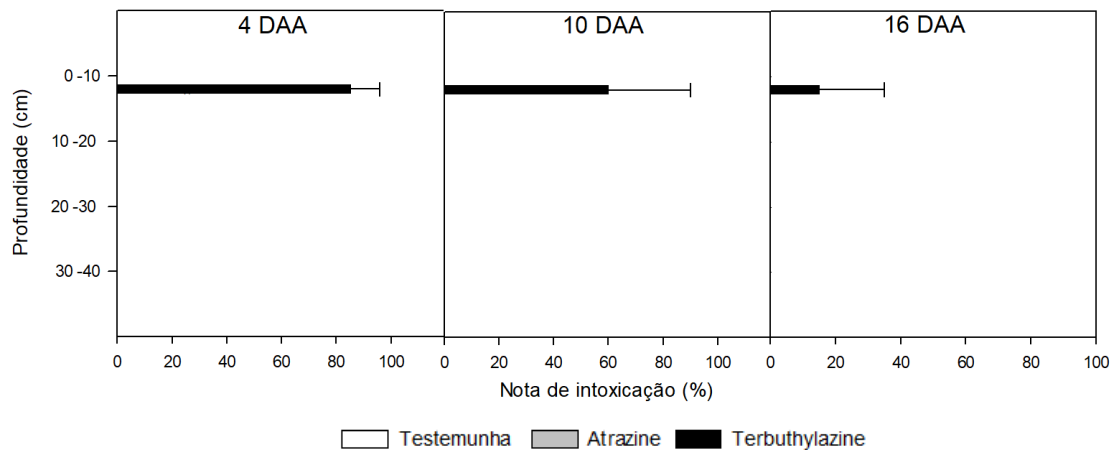


Figura 3. Valores médios e desvio padrão da intoxicação de plantas de pepino em amostras de solo coletadas nas profundidades de 0 – 10, 10-20, 20 – 30 e 30 – 40 cm aos 4, 10 e 16 dias após a aplicação os herbicidas atrazine e terbutylazine e testemunha sem herbicidas.

A massa de matéria seca da parte aérea do pepino, germinado em solo com terbuthylazine na profundidade de 0–10 cm, apresentou redução significativa em relação à testemunha sem herbicida nas avaliações realizadas aos 4, 10 e 16 dias após a aplicação (DAA) (Figura 4), corroborando com os resultados obtidos na avaliação de intoxicação (Figura 3).

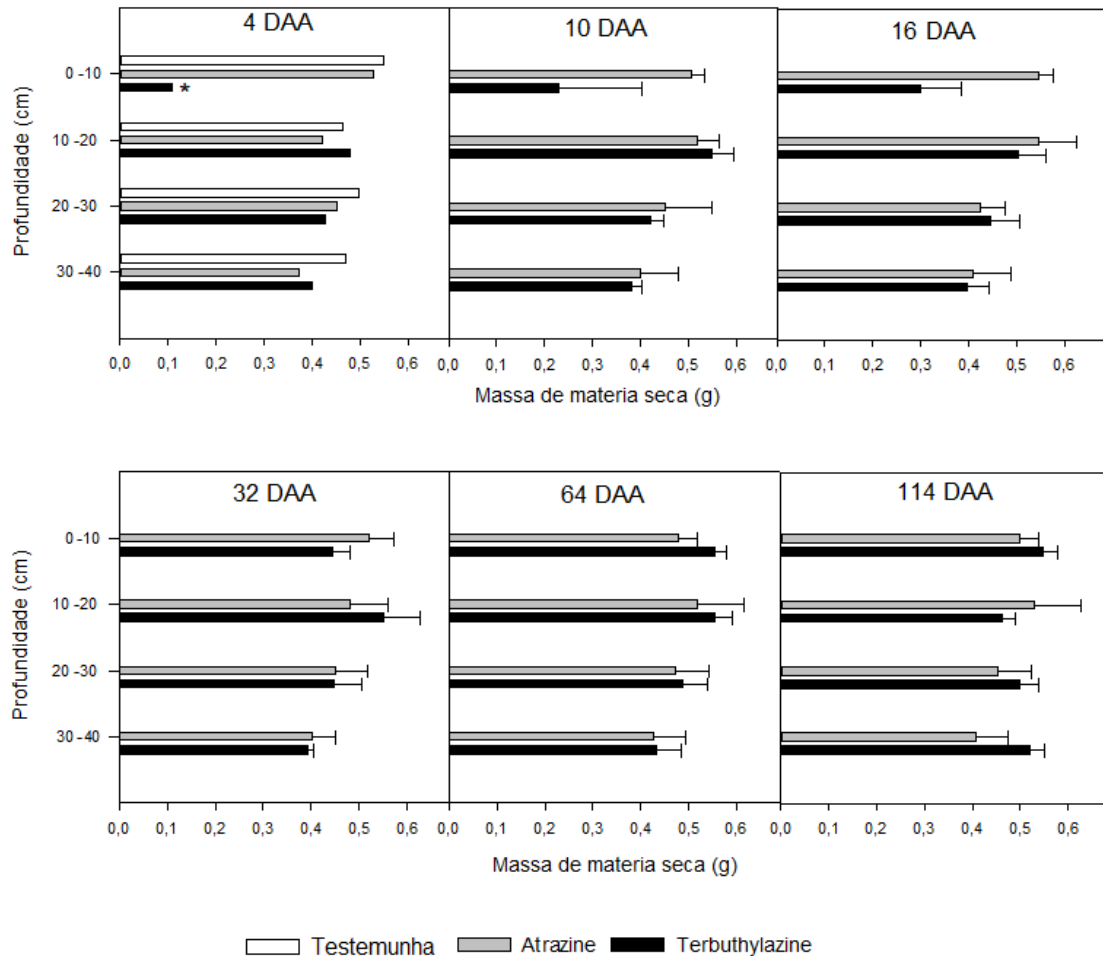


Figura 4. Valores médios de massa de matéria seca para as respectivas épocas e profundidade dos herbicidas atrazine e terbuthylazine e para testemunha. As medias seguidas de asterisco * diferem da testemunha ao nível de 5% pelo teste de Dunnett. Valores médios e desvio padrão.

3.2 Ensaio cromatográfico

O método de extração atendeu aos parâmetros estabelecidos pelo INMETRO, demonstrando sua adequação para extração dos herbicidas atrazine e terbuthylazine

no solo estudado. O método também se mostrou seletivo para as análises desses herbicidas, conforme observado pela sobreposição dos cromatogramas das matrizes no solo em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem de atrazine ou terbuthylazine (Figura 4).

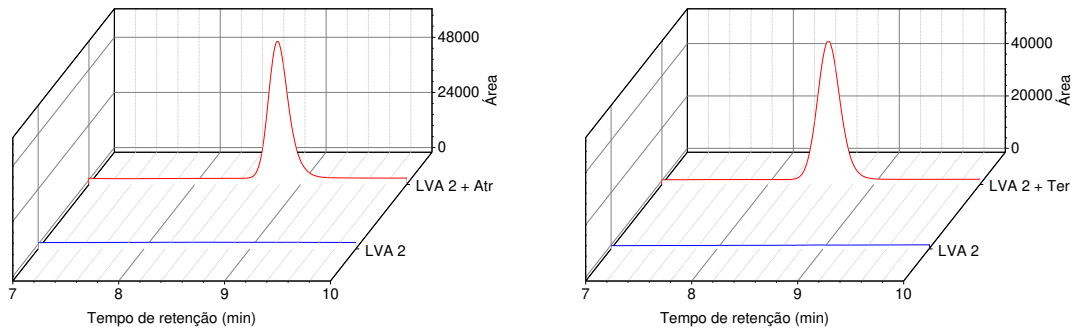


Figura 5. Gráfico de seletividade para os herbicidas atrazine e terbuthylazine.

O aumento da concentração dos herbicidas resultou em um aumento linear das áreas dos picos nos cromatogramas, com coeficientes de determinação (R^2) de 0,9993 para o atrazine e 0,9984 para o terbuthylazine (Figura 6). Os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,020 e 0,059 para o atrazine e 0,005 e 0,015 para o terbuthylazine.

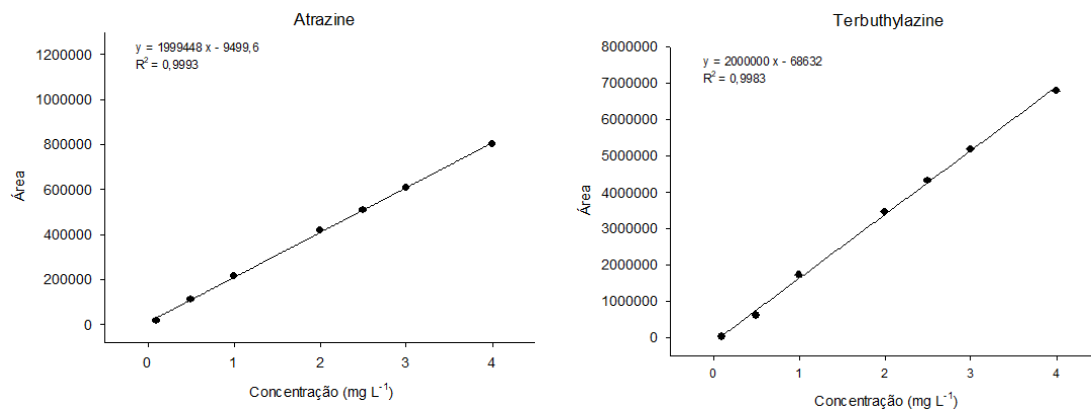


Figura 6. Curva analítica dos herbicidas atrazine e terbuthylazine.

A porcentagem de recuperação do atrazine variou de 83 a 102%, estando dentro dos limites estabelecidos pela INMETRO, que recomenda valores entre 80 a 110% para testes de repetibilidade. A repetibilidade, avaliada por meio do desvio padrão relativo (%DPR), também esteve de acordo com os critérios estabelecidos pelas normas vigentes (Tabela 3).

Tabela 3. valores da porcentagem do desvio padrão relativo (%DPR) requerido pelo INMETRO ANVISA e obtidos para os herbicidas atrazine e terbuthylazine.

Dose	ANVISA	Atrazine	Terbuthylazine
0,1	15	10,00	2,01
2,0	11	0,86	4,11
4,0	7,3	0,85	3,19

O parâmetro de precisão intermediária também foi atendido, uma vez que os resultados obtidos por meio da ANOVA demonstraram ausência de diferença significativa entre os ensaios realizados nos diferentes dias de avaliação.

Em relação à detecção dos herbicidas nas amostras de solo coletadas em campo, o atrazine foi detectado aos 4 DAA nas profundidades de 0-10 cm em todas as amostras, com concentração de 0,13 mg L⁻¹ todas as amostras, e em 50% das amostras na profundidade de 10-20 cm, com média de 0,41 mg L⁻¹. Nas avaliações aos 10 e 16 DAA, o atrazine foi detectado em todas as profundidades, em pelo menos uma das amostras (25%). Aos 32 DAA, esse herbicida foi detectado apenas em uma amostra da camada de 0–10 cm, com concentração de 0,017 mg L⁻¹. O terbuthylazine foi encontrado em todas amostras da profundidade de 0–10 cm até os 16 DAA, e aos 32 DAA em uma das quatro amostras. Após esse período, nenhum dos herbicidas foi detectado em qualquer profundidade (Figura 7).

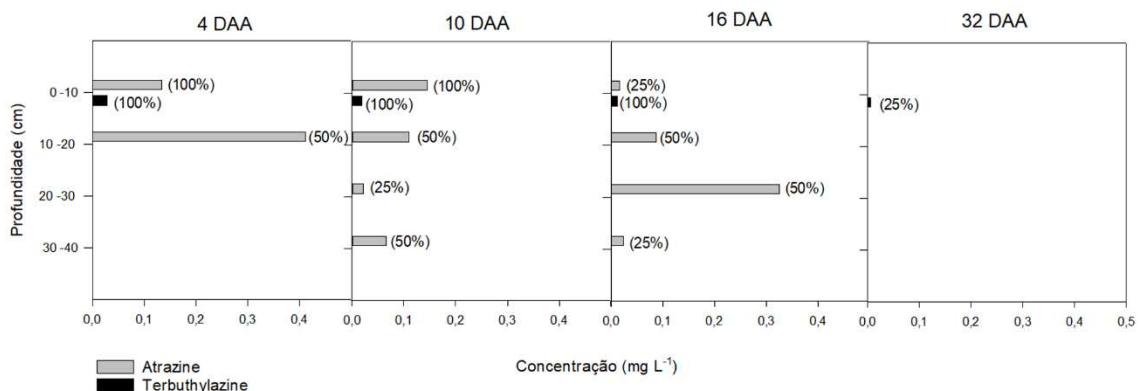


Figura 7. Média das concentrações (mg L⁻¹) e porcentagem das amostras encontradas com os herbicidas (valores entre parênteses) atrazine e terbuthylazine aos 4, 10, 16 e 32 dias após aplicação

4. Discussão

A redução na quantidade dos herbicidas no solo pode estar relacionada principalmente à lixiviação, que promove sua distribuição no perfil do solo, e/ou à degradação, resultantes de transformações físicas, químicas e biológicas, que levam a formação de metabolitos ou à completa mineralização do herbicida (Silva et al., 2007).

No ensaio biológico, o terbutylazine por meio dos sintomas nas folhas mais velhas do pepino, como clorose generalizada, seguida de necrose a partir das bordas foliares e a morte completa da planta (Piasecki; Aguiar, 2025). Esses sintomas foram observados em plantas cultivadas na camada de 0–10 cm, apresentando índices de intoxicação de cerca de 80, 60 e 20% aos dias 4, 10 e 16 DAA, respectivamente, com redução na massa de matéria seca em relação à testemunha. A ausência de sintomas nas plantas cultivadas em solo tratado atrazine pode estar relacionada à sua maior mobilidade, o que favoreceu sua lixiviação para profundidades superiores a 40 cm, ou ainda à sua rápida degradação, que pode ser até dez vezes mais rápida do que o terbutylazine, dependendo das condições ambientais (Stipičević et. al., 2015).

No estudo cromatográfico, o atrazine foi detectado até a profundidade de 30–40 cm aos 10 DAA, após um acumulado de 45 mm de precipitação (Figura 6). Estudos avaliando em solos brasileiros classificaram o atrazine com alto potencial de lixiviação, devido a seu índice GUS acima de 2,8 (Martins et al., 2018). Estes resultados estão de acordo com os estudos de lixiviação de Mendes et al. (2019), que detectaram o atrazine na camada de 10-15 cm, e de Correia et al. (2007), que o identificaram na profundidade 50-60 cm. Por outro lado, o terbutylazine foi detectado apenas na camada de 0-10 cm aos 32 DAA, devido à sua alta afinidade com a matéria orgânica e baixa solubilidade em água, características que favorecem sua retenção nas camadas superficiais, geralmente mais ricas em matéria orgânica (Watt et al., 2010).

Um aspecto relevante que pode explicar a menor mobilidade do terbutylazine em relação ao atrazine é sua maior capacidade de sorção no solo, representado pelo k_f , que foi de 3,32 para o terbutylazine e 1,42, para o atrazine no solo estudado (Capítulo 1). Herbicidas com menor coeficiente de sorção são mais propensos à lixiviação, devido à menor retenção aos coloides do solo (Akyol et. al., 2021). Estudos comparativos também indicam potencial de lixiviação do atrazine em relação ao terbutylazine (Bowman, 1989).

Além da lixiviação, outro processo observado é a degradação dos herbicidas, evidenciado pela redução nos sintomas visuais de intoxicação nas plantas indicadoras e a redução concentração detectada no solo ao longo das coletas. No presente estudo, o terbutylazine apresentou maior persistência do que o atrazine, sendo detectado até 32 DAA (Figura 7). Esses resultados corroboram os encontrados por Stipičević et al. (2015), que, ao estudarem a dissipação desses herbicidas em dois tipos de solo, verificaram que mais de 90% do atrazine foi dissipado antes de 50 DAA enquanto o terbutylazine persistiu por até 150 DAA.

A degradação de herbicidas está intimamente relacionada à interação entre o herbicida e o solo ou matéria orgânica, por meio da sorção, além de ser influenciada por diversas condições ambientais (Bottoni et al, 2013). Quanto maior a sorção do herbicida, menor sua disponibilidade em solução, o que reduz sua degradação, especialmente biológica, principal via de degradação do atrazine e terbutylazine pela microbiota do solo (Kraemer et al., 2009).

A degradação do atrazine inicia com a descloração hidrolítica, seguida pela desaminação hidrolítica. Esses processos, aliados a demais reações enzimáticas adicionais, convertem o atrazine em ácido cianúrico, que posteriormente pode ser completamente em CO₂. Outro processo que pode ocorrer é a degradação através da N-desalquilação das cadeias laterais etil e isopropil para desetilatrizona e deisopropilatrizona (Sene et al., 2010). A degradação da terbutylazine, por sua vez, também se inicia pela desalquilação das cadeias laterais do anel s-triazina, seguida da depleção do átomo de cloro. Durante esse processo, pode ser gerado um metabolito dealquilado, que apresenta maior persistência, solubilidade e mobilidade no solo em relação ao terbutylazine original. Porém, assim como na degradação da atrazine, as etapas seguintes convertem a molécula em ácido cianúrico, que também pode ser completamente mineralizada (Bottoni et al, 2013, Tasca et al., 2018).

A maior residual dos herbicidas pode auxiliar no controle de plantas daninhas por um período prolongado, reduzindo a necessidade de reaplicações e facilitando operações de manejo, como tratos culturais e colheita. Além disso, o maior residual pode diminuir a infestação de plantas daninhas nas culturas seguintes (*carryover*) (Nunes et al., 2018). No entanto, quando o período residual ultrapassa o ciclo da cultura em que herbicida foi aplicado, pode haver risco de *carryover* na cultura

seguinte, comprometendo seu desenvolvimento e potencial produtivo (Artuzi; Continero, 2006; Ramezanpoor et al., 2021).

5. Conclusões

O atrazine apresentou maior mobilidade no solo, sendo rapidamente lixiviado para camadas mais profundas e degradado em menor tempo, enquanto o terbuthylazine demonstrou maior persistência e menor mobilidade, permanecendo por mais tempo nas camadas superficiais do solo. Essas características influenciam diretamente a eficácia no controle de plantas daninhas e o risco de contaminação para culturas subsequentes.

Referências

- AGUILAR PIRATOBA, A. R. **Comportamento do atrazine em horizontes de um latossolo vermelho-amarelo**. 2019. 105 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.
- AKYOL, N. H.; CARROLL, K. C.; CIFTCI CORTUK, E.; GUNDUZ, O. C.; SAHIN, N. **Comparação do comportamento de sorção e transporte de soluto de vários herbicidas em um solo agrícola alcalino**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 103, n. 19, p. 7357–7375, 2021.
- ARAÚJO, E. P.; CALDAS, E. D.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Pesticides in surface freshwater: a critical review**. Environmental Monitoring and Assessment, v. 94, n. 6, 2022.
- ARTUZI, Jorge Paulo; CONTIERO, Robinson Luiz. Herbicidas aplicados na soja e produtividade do milho em sucessão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 1119-1123, 2006.
- BOTTCHER, P. et al. **Sorption and degradation of terbuthylazine in soils with contrasting properties**. Environmental Science and Pollution Research, v. 29, n. 5, p. 6783-6795, 2022.
- BOTTONI, P.; GRENNI, P.; LUCENTINI, L.; CARACCILOLO, A. B. **Terbuthylazine and other triazines in Italian water resources**. Microchemical Journal, v. 107, p. 136-142, 2013.
- BOWMAN, B. T. **Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters**. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 8, n. 6, p. 485-491, 1989.
- CARVALHO, F. T.; MORETTI, T. B.; SOUZA, P. A. **Efeito do residual no solo de nicosulfuron isolado e em mistura com atrazine**. Revista Brasileira de Herbicidas, v. 9, n. 1, p. 26-34, 2010.
- CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P. D.; VARGAS JÚNIOR, E. A.; LANGENBACH, T. **Infiltração de atrazina em Latossolo submetido aos sistemas de plantio direto e convencional**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 42, p. 1617-1625, 2007.

DUQUE, T. S.; MACIEL, J. C.; SANTOS, J. B.; FERREIRA, E. A.; SOUZA, J. B. **Use of plant bioindicators to identify residues of herbicides in the soil.** Research, Society and Development, v. 9, n. 9, p. e999998123, 2020.

HOFFMAN, D. W.; LAVY, T. L. **Plant competition for atrazine.** Weed Science, v. 26, n. 1, p. 94-99, 1978.

ISMAIL, B. S.; KALITHASAN, K. **Effects of repeated application on persistence and downward movement of four herbicides in soil.** Soil Research, v. 35, n. 3, p. 503-514, 1997.

LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during the 20th century. *Journal of Electrostatics*, v. 51/52, p. 25-42, 2001.

MARTINS, E. C.; BOHONE, J. B.; ABATE, G. **Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions.** Geoderma, v. 322, p. 131-139, 2018.

MENDES, K. F.; SHIROMA, A. T.; PIMPINATO, R. F.; REIS, M. R.; TORNISIELO, V. L. **Transport of atrazine via leaching in agricultural soil with mineral oil addition.** Planta Daninha, v. 37, e019210756, 2019.

NUNES, A. L.; LORENSET, J.; GUBIANI, J. E.; SANTOS, F. M. A multy-year study reveals the importance of residual herbicides on weed control in glyphosate-resistant soybean. *Planta Daninha*, v. 36, e018176135, 2018.

PONTES JUNIOR, V. B.; MENDES, K. F.; SILVA, A. A.; MIELKE, K. C. Classificação, seletividade e mecanismos de ação de herbicidas. *In: MENDES, K. F.; SILVA, A. A. Plantas daninhas: biologia e manejo. Oficina de Textos: São Paulo, Brasil, v. 2, 2022. p. 100-153.*

PRADO, B.; DUWIG, C.; HIDALGO, C.; MÜLLER, K.; MORA, L.; RAYMUNDO, E.; ETCHEVERS, J. D. **Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol.** Geoderma, v. 232, p. 628-639, 2014.

RAMEZANPOOR, M.; SALEHIAN, H.; BABANEZHAD, E.; REZVANI, M. A lixiviação de atrazina e a sensibilidade de espécies vegetais à atrazina usando bioensaios e

análises químicas. **Contaminação do solo e sedimentos: um periódico internacional**, v. 31, n. 4, p. 456–467, 2021.

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

SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. D. C. G. **New aspects on atrazine biodegradation**. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 53, p. 487-496, 2010.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. *In*: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). Tópicos em manejo de plantas daninhas. Viçosa: Editora UFV, 2007. cap. 5, p. 189-248.

STIPICEVIC, S.; GALZINA, N.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; JURINA, T.; MENDAŠ, G.; DVORSČAK, M.; DREVENKAR, V. **Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence**. Geoderma, v. 259, p. 300-309, 2015.

TASCA, A. L.; PUCCINI, M.; FLETCHER, A. **Terbuthylazine and desethylterbuthylazine: Recent occurrence, mobility and removal techniques**. Chemosphere, v. 202, p. 94-104, 2018.

WATT, M. S.; WANG, H.; ROLANDO, C. A.; ZAAYMAN, M.; MARTIN, K. **Adsorption of the herbicide terbuthylazine across a range of New Zealand forestry soils**. Canadian Journal of Forest Research, v. 40, n. 7, p. 1448-1457, 2010.