



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BRUNO TEIXEIRA DE SOUSA

**EFICIÊNCIA DE ATRAZINA NANOENCAPSULADA  
COMPARADA À ATRAZINA CONVENCIONAL APLICADAS  
EM CAMPO**

---

Londrina  
2020

**BRUNO TEIXEIRA DE SOUSA**

**EFICIÊNCIA DE ATRAZINA NANOENCAPSULADA  
COMPARADA À ATRAZINA CONVENCIONAL APLICADAS  
EM CAMPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Halley Caixeta Oliveira  
Co-orientador: Prof. Dr. Giliardi Dalazen

Londrina  
2020

BRUNO TEIXEIRA DE SOUSA

**EFICIÊNCIA DE ATRAZINA NANOENCAPSULADA COMPARADA À  
ATRAZINA CONVENCIONAL APLICADAS EM CAMPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Agronomia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Halley Caixeta de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto  
Universidade Estadual Paulista Julio de  
Mesquita Filho – UNESP

---

Pós-Doutorando André Sampaio Ferreira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 19 de fevereiro de 2020.

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida e por todas as oportunidades que pude aproveitar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Halley Caixeta de Oliveira, e ao meu Co-Orientador, Prof. Dr. Giliardi Dalazen, pela orientação, pelo apoio e pela amizade ao longo desses dois anos.

Ao Prof. Leonardo Fernandes Fraceto, do Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP – Campus Sorocaba, por fornecer a nanoformulação objeto de estudo desse trabalho.

À minha família, em especial a minha mãe Solange Teixeira, pelo amor, apoio, incentivo e estímulo ao estudo, o que permitiu que eu chegasse até aqui.

Aos amigos de longa data que acompanharam minha trajetória e aos novos amigos que fiz aqui na cidade de Londrina, Anderson Calzaverra, Diego Gomes, Karina Sanada, Lara Bardy, Lara Guanais, Mariana Carvalho, Michele Accácio, Patrícia Galletti, Rafael Caetano, Tatiane Debiasi, Thiago Montagner e a todos os integrantes do LEFIV-UEL, pela amizade e companheirismo no social e no profissional.

Ao Prof. Dr. Juliano Tadeu Vilela de Resende e ao Pós-Doc André Sampaio Ferreira por todas contribuições feitas ao meu trabalho no exame de qualificação.

Aos estagiários do grupo da Herbologia–UEL por toda a ajuda com o experimento a campo, e também a servidor Raimundo da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina pelos serviços com o maquinário.

À Universidade Estadual de Londrina, ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, e a todos os professores da universidade que tive oportunidade de conhecer, por todo o conhecimento transmitido.

Aos membros que compõem a banca de defesa, Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto e Pós-Doc André Sampaio Ferreira, por aceitarem o convite e pelas contribuições para o aperfeiçoamento do meu trabalho.

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

E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram com o meu trabalho, muito obrigado!

Deus dá a todos uma estrela. Uns fazem da  
estrela um sol. Outros nem conseguem vê-la.  
(Helena Kolody)

SOUSA, B. T. **Eficiência de atrazina nanoencapsulada comparada à atrazina convencional aplicadas em campo**. 2020. 82f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

Herbicidas com o ingrediente ativo atrazina são a base do manejo de plantas daninhas durante o cultivo de milho segunda safra; porém, efeitos negativos como a contaminação da água de regiões agrícolas estão relacionados a utilização desses produtos. Dentre os potenciais usos da nanotecnologia na agricultura, está o desenvolvimento de nanocápsulas poliméricas como sistema carreador de agroquímicos. Com este trabalho, objetivou-se avaliar a ação herbicida de atrazina nanoencapsulada comparada à formulação convencional na casa de vegetação e no campo, em área de cultivo de milho segunda safra. O experimento em casa de vegetação foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com cinco repetições, organizado em esquema fatorial dose x formulação (5x2), utilizando as espécies *Raphanus raphanistrum* (nabiça) e *Alternanthera tenella* (apaga-fogo). Foram aplicadas as doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulada para as avaliações de atividade do fotossistema II (FSII) e controle das plantas daninhas em pré e pós-emergência. No campo, o experimento foi conduzido em delineamento de blocos ao acaso, com quatro repetições e organizado em esquema fatorial dose x formulação (4x2). As doses utilizadas foram zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina, nas formulações convencional e nanoencapsulada para as avaliações da atividade do FSII das plantas de *Zea mays* (milho), *Glycine max* (soja voluntária) e *R. raphanistrum*, seletividade das plantas de *Z. mays* e controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência. Os dados foram testados quanto a homogeneidade de variâncias e normalidade dos erros, submetidos à análise de variância por teste F à 5% de probabilidade, e quando significativo, as médias foram comparadas por teste Skott-Knott ( $p < 0,05$ ). Em pós-emergência de *R. raphanistrum*, tanto no campo como em casa de vegetação, observou-se maior atividade herbicida da atrazina nanoencapsulada, com melhor controle inicial de plantas, comparada à atrazina convencional, devido as maiores e mais rápidas reduções da atividade do FSII. Nas plantas de *G. max* no campo, também foi encontrada a maior atividade herbicida de nanoatrazina na redução da atividade do FSII, resultando em maior controle inicial de plantas em pós-emergência. Nas plantas de *A. tenella* em casa de vegetação, a maior ação inicial da nanoatrazina na redução da atividade do FSII não refletiu em maior controle de plantas em pós-emergência. Dessa forma, a maior atividade herbicida de atrazina nanoencapsulada em pós-emergência parece ser dependente da sensibilidade de cada espécie. Tanto no campo quanto em casa de vegetação, a aplicação de atrazina nanoencapsulada em pré-emergência não alterou ou mesmo reduziu o controle de plantas daninhas, o que pode estar relacionado aos conteúdos de argila e matéria orgânica do solo. No campo, as plantas de milho mostraram-se suscetíveis à aplicação de nanoatrazina em maiores doses, resultando na ocorrência de efeitos fitotóxicos. De forma geral, os resultados sugerem que a aplicação de atrazina nanoencapsulada no campo, comparada à atrazina convencional, proporcionou a maior eficiência no controle inicial de plantas daninhas em pós-emergência. Todavia, é necessário o ajuste da dose aplicada a fim de evitar efeitos fitotóxicos no milho em campo.

**Palavras-chave:** Atividade herbicida. Inibidor do FSII. Nanocápsulas poliméricas. Plantas daninhas. Seletividade.

SOUSA, Bruno Teixeira. **Efficiency of nanoencapsulated atrazine compared to conventional atrazine applied in field conditions.** 2020. 82p. Dissertation (Master's Degree in Agronomy) - State University of Londrina, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

Herbicides with active ingredient atrazine are the basis of weed management in corn cultivated during second-crop; however, negative effects such as water contamination in agricultural regions are related to the use of these products. Among the potential uses of nanotechnology in agriculture, is the development of polymeric nanocapsules as a carrier system for agrochemicals. The objective of this work was to evaluate the herbicidal action of nanoencapsulated atrazine compared to the conventional formulation, in greenhouse and in the field, in corn second-crop cultivation area. The greenhouse experiment was conducted in a completely randomized design with five replicates, organized in a factorial scheme, dose x formulation (5x2), using the species *Raphanus raphanistrum* (wild radish) and *Alternanthera tenella* (calico plant). Conventional and the nanoencapsulated formulation were applied at the doses of zero, 200, 500, 1000 and 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> of atrazine to assess the activity of photosystem II (PSII) and weed control in pre and post-emergence. In the field, the experiment was conducted in a randomized block design, with four replications and organized in a factorial scheme, dose x formulation (4x2). The doses applied were zero, 200, 1000 and 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> of atrazine, in conventional and nanoencapsulated formulations to assess PSII activity of *Zea mays* (corn), *Glycine max* (voluntary soybean) and *R. raphanistrum* plants, selectivity of *Z. mays* plants and weed control in pre and post-emergence. The data were tested for homogeneity of variances and normality of errors, and then submitted to analysis of variance by F test at 5% probability. When significant, means were compared by Skott-Knott test ( $p < 0.05$ ). In post-emergence of *R. raphanistrum*, both in the field and in greenhouse, there was a greater herbicidal activity of nanoencapsulated atrazine, with better initial plant control, compared to conventional atrazine, due to the greater and faster reductions in the activity of FSII. For *G. max* plants in the field, the greatest herbicidal activity of nanoatrazine was also found in reducing PSII activity, resulting in greater initial control of plants in post-emergence. For *A. tenella* plants in greenhouse, the greater initial action of nanoatrazine in reducing PSII activity did not reflect in greater control of plants in post-emergence. Thus, the greater herbicidal activity of nanoencapsulated atrazine in post-emergence seems to be dependent on the sensitivity of each species. Both in the field and in greenhouse, the application of pre-emergence nanoencapsulated atrazine did not affect or even reduce weed control, which may be related to the clay and organic matter content of the soil. In the field, corn plants were susceptible to the application of nanoatrazine in higher doses, resulting in the occurrence of phytotoxic effects. In general, the results suggest that the application of nanoencapsulated atrazine in the field, compared to conventional atrazine, provided the greatest efficiency in the initial control of weeds in post-emergence. However, it is necessary to adjust the applied dose in order to avoid phytotoxic effects in corn.

**Keywords:** Herbicidal activity. FSII Inhibitor. Polymeric nanocapsules. Selectivity. Weeds.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Dados de temperaturas máxima, média e mínima (°C) e precipitação (mm) quinzenais durante o período de condução do experimento a campo. ....31
- Figura 2.** Esquema representativo de uma unidade experimental (parcela), com destaque das áreas úteis de avaliação de controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência. ....32
- Figura 3.** (A) Porcentagem de controle de plantas em pós-emergência e (B) massa fresca de parte aérea de plantas *Raphanus raphanistrum* (nabiça) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). Fotografias das unidades experimentais representativas de cada dose aos sete dias após a aplicação de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulada. ...39
- Figura 4.** (A) Porcentagem de controle de plantas em pós-emergência e (B) massa fresca de parte aérea de plantas de *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). Fotografias das unidades experimentais representativas de cada dose aos sete dias após a aplicação de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulado. ....44
- Figura 5.** Médias para o controle em pós-emergência de plantas de nabiça (*Raphanus raphanistrum*) aos sete, 14 e 21 dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4). ....48
- Figura 6.** Médias para o controle em pós-emergência de plantas de soja (*Glycine max*) aos sete, 14 e 21 dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4). ....51
- Figura 7.** Porcentagem de controle em pré-emergência de (A) nabiça (*Raphanus raphanistrum*) e (B) apaga-fogo (*Alternanthera tenella*) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> em casa de vegetação (n=5). ....52

**Figura 8.** (A) Altura de plantas, (B) massa seca de parte aérea (MSPA) de plantas de milho aproximadamente 45 dias após a aplicação do herbicida atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4). Fotografias das folhas de milho representativas das unidades experimentais que receberam aplicação do herbicida atrazina em formulação (C) convencional e (D) nanoencapsulada. ....57

**Figura 9.** Médias obtidas para as quantidades de etileno liberado por folhas de plantas de milho (*Zea mays*) (A) e pelo solo da área de cultivo (B) aos 45 dias após aplicação do herbicida atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4). ....60

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) às oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). ....37
- Tabela 2.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). ....38
- Tabela 3.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) as oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). ....41
- Tabela 4.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) as oito, 24, 48 e 72 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). .....42
- Tabela 5.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4). .....46
- Tabela 6.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4). ....47
- Tabela 7.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas de *Glycine max* (soja voluntária) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4). .....49
- Tabela 8.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Glycine max* (soja voluntária) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após

|  |    |
|--|----|
| aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha <sup>-1</sup> (n=4). ....  | 50 |
| <b>Tabela 9.</b> Área ocupada por plantas daninhas (%) aos 14, 28 e 46 dias após a aplicação (HAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha <sup>-1</sup> (n=4). .....   | 53 |
| <b>Tabela 10.</b> Eficiência quântica máxima do fotossistema II (F <sub>v</sub> /F <sub>m</sub> ) em plantas de <i>Zea mays</i> (milho) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha <sup>-1</sup> (n=4). ..... | 55 |
| <b>Tabela 11.</b> Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de <i>Zea mays</i> (milho) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha <sup>-1</sup> (n=4). .....                             | 56 |
| <b>Tabela 12.</b> Médias obtidas para os parâmetros de estresse oxidativo em plantas de <i>Zea mays</i> (milho) aos 45 dias após aplicação de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha <sup>-1</sup> (n=4). .....  | 59 |
| <b>Tabela 13.</b> Características da anatomia das folhas de <i>Raphanus raphanistrum</i> e <i>Alternathera tenella</i> .....   | 65 |

## SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                      | 15 |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....                           | 17 |
| 2.1      | CONTROLE QUÍMICO DE PLANTAS DANINHAS .....                   | 17 |
| 2.2      | CULTIVO DE MILHO NO BRASIL .....                             | 19 |
| 2.3      | ATRAZINA .....   | 21 |
| 2.4      | NANOTECNOLOGIA .....   | 24 |
| 2.5      | NANOCÁPSULAS.....  | 25 |
| <b>3</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....                              | 27 |
| 3.1      | FORMULAÇÕES .....  | 27 |
| 3.2      | EXPERIMENTO EM AMBIENTE COM CONDIÇÕES CONTROLADAS .....      | 28 |
| 3.3      | EXPERIMENTO EM CAMPO .....                                   | 30 |
| 3.4      | ANÁLISES DE SELETIVIDADE NAS PLANTAS DE MILHO .....          | 33 |
| 3.5      | ANÁLISE ESTATÍSTICA.....                                     | 34 |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS</b> .....                                      | 36 |
| 4.1      | CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PÓS-EMERGÊNCIA .....         | 36 |
| 4.1.1    | Controle De Raphanus Raphanistrum Em Casa De Vegetação.....  | 36 |
| 4.1.2    | Controle De Alternanthera Tenella Em Casa De Vegetação ..... | 40 |
| 4.1.3    | Controle De Raphanus Raphanistrum No Campo .....             | 45 |
| 4.1.4    | Controle De Glycine Max No Campo.....                        | 48 |
| 4.2      | CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PRÉ-EMERGÊNCIA.....          | 51 |
| 4.2.1    | Controle Em Casa De Vegetação.....                           | 51 |
| 4.2.2    | Controle No Campo .....                                      | 52 |
| 4.3      | SELETIVIDADE DO MILHO.....                                   | 54 |
| <b>5</b> | <b>DISCUSSÃO</b> .....                                       | 61 |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....                                      | 72 |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                     | 73 |

## 1. INTRODUÇÃO

O controle de plantas daninhas é uma importante prática agrícola que visa propiciar o ambiente favorável ao desenvolvimento das plantas cultivadas, evitando a competição por luz, água e nutrientes com as espécies infestantes. Além disso, diminui os problemas ocasionados aos maquinários durante o processo de colheita e evita a contaminação dos grãos, diminuindo os custos com limpeza e secagem.

Durante o cultivo do milho, o controle de plantas daninhas é realizado principalmente pelo método químico, com o uso de herbicidas que têm como ingrediente ativo a atrazina, devido ao mecanismo de seletividade que as plantas de milho apresentam a essa molécula. Por ser utilizada em larga escala, a atrazina está diretamente relacionada a problemas de contaminação da água dos rios e lençóis freáticos, sendo encontrada em águas subterrâneas e em águas de escoamento superficial de chuvas em regiões de cultivo agrícola.

Por conta da contaminação dos recursos hídricos, em algumas localidades da Europa o uso da atrazina já foi proibido. Assim, torna-se necessária a adoção de novas práticas por uma agricultura sustentável, que permitam o aumento ou a manutenção dos níveis de produção com menor impacto ambiental, e que também possibilitem a utilização dos produtos químicos de maneira mais eficiente.

Nesse sentido, a nanotecnologia aplicada à agronomia surge como uma alternativa para que a sustentabilidade e a redução dos efeitos negativos sobre o ambiente sejam alcançadas. A nanotecnologia é constituída pelo estudo, ciência e manipulação de materiais em escala nanométrica, que apresentam novas características e ações em relação aos materiais de origem. Dentre as possibilidades de aplicação desse ramo da ciência na agricultura, está a utilização de nanocápsulas carregadas com o ingrediente ativo herbicida. Essa estratégia tem mostrado resultados promissores, como a potencialização da atividade herbicida e menor toxicidade aos organismos não-alvo.

A utilização de nanocápsulas poliméricas contendo o ingrediente ativo atrazina é capaz de potencializar a atividade herbicida, permitindo a redução da dose de ingrediente ativo aplicado sem prejudicar o controle de plantas daninhas suscetíveis. Já em plantas daninhas tolerantes, a aplicação de atrazina nanoencapsulada mostra-se mais eficiente que o herbicida convencional no controle

de plantas em pós-emergência. Além disso, com a redução da dose de produto aplicado, também se torna menor o residual do herbicida no solo, reduzindo as chances de contato com organismos não-alvo e poluição ambiental.

No entanto, ainda existem limitações quanto aos resultados encontrados, pois todas as publicações que relatam a maior eficiência do herbicida nanoencapsulado resultaram de experimentos realizados em ambientes com condições controladas. Os dados obtidos nesses trabalhos em ambientes de laboratório e casa de vegetação podem sofrer menos interferência das variações de temperatura, umidade do ar e do solo, radiação solar, vento, atividade microbiológica, entre outros.

Já em trabalhos realizados em condições de campo, todos esses aspectos biológicos e ambientais podem atuar de maneira mais intensa e diversificada, e essas variações podem alterar as respostas quanto à seletividade sobre as culturas, controle de plantas daninhas, persistência no solo e residual para os cultivos seguintes. Assim, com essa nova estratégia para aplicação do herbicida, constituída por nanocápsulas contendo o ingrediente ativo, tornam-se necessários ensaios de campo em que sejam avaliados os benefícios e riscos ao ambiente.

Na literatura, os trabalhos existentes em relação à comparação de formulações de atrazina consistem na avaliação de matriz inerte, capaz de reter as moléculas do ingrediente ativo em sua superfície e promover liberação controlada. Contudo, ainda não existem relatos de trabalhos a campo com a utilização do ingrediente ativo nanoencapsulado comparado ao sistema convencional de controle de plantas daninhas no cultivo de milho.

Sendo assim, de maneira geral, com este trabalho objetivou-se avaliar a eficiência agronômica da formulação de atrazina nanoencapsulada comparada à formulação convencional, em ambiente controlado e em campo (área de cultivo de milho). Mais especificamente, objetivou-se avaliar o controle de plantas daninhas em pós e pré-emergência em ambiente controlado; o controle de plantas daninhas em pós e pré-emergência no campo; e a seletividade das plantas de milho às duas formulações de atrazina aplicadas no campo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. CONTROLE QUÍMICO DE PLANTAS DANINHAS

A partir do desenvolvimento das atividades ligadas à agricultura, o homem começou a separar as plantas desejadas (cultivadas para alimentação ou fonte de matéria-prima) das indesejadas. Este é o conceito mais amplo para a caracterização de plantas daninhas: “aquelas plantas que estão presentes em local em que não são desejadas” (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011). A presença de plantas daninhas em áreas de cultivo de grãos está entre os fatores que causam os maiores prejuízos às culturas, seja pela competição por água, luz e nutrientes, pela produção de compostos alelopáticos, ou por servirem de abrigo hospedeiro para pragas e patógenos (VASCONCELOS et al., 2012), levando a diminuição da produção, prejuízos na colheita, contaminação dos grãos e produção de sementes que ficarão armazenadas no solo (CHRISTOFFOLETI; BRUNHARO; FIGUEIREDO, 2015). Assim, o manejo de plantas daninhas torna-se uma prática indispensável na produção agrícola.

O controle de plantas daninhas com a utilização de produtos químicos está presente em grande parte dos sistemas de produção agrícolas brasileiros, de modo que contribui para o aumento da produtividade das culturas e melhora da qualidade da matéria-prima (SILVA et al., 2016). Esses produtos, conhecidos como herbicidas, aparecem como a classe de pesticidas mais consumida no Brasil, com aproximadamente 315,5 mil toneladas de ingredientes ativos comercializadas no ano de 2017, correspondendo a 58,5% do mercado de produtos fitossanitários (IBAMA, 2019).

O emprego de herbicidas como método de controle de plantas daninhas torna-se atrativo por ser rápido e eficiente, principalmente para grandes áreas de cultivo (SILVA et al., 2013). Outros pontos positivos da utilização desses produtos estão relacionados à flexibilidade da época de aplicação, controle eficaz nas linhas de cultivo, elevado rendimento operacional e baixo uso de mão de obra (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011).

Os herbicidas são classificados conforme seus mecanismos de ação, sendo organizados em ordem alfabética de acordo com os sítios de ação e a classificação química internacional fornecida pelo *Herbicide Resistance Action*

*Committe - HRAC*. Atualmente, essa classificação conta com 14 sítios de ação de herbicidas e alguns deles apresentam subclasses devido à subdivisão em diferentes grupos químicos que compartilham do mesmo mecanismo de ação (HRAC-BR, 2018).

Além da classificação quanto ao mecanismo de ação, os herbicidas ainda podem ser classificados quanto a sua modalidade de aplicação, em pré ou pós-emergência das plantas daninhas. Os herbicidas aplicados em pós-emergência podem ter a sua eficiência comprometida de acordo com o estágio de desenvolvimento das plantas no momento da aplicação, necessitando de uma aplicação com boa cobertura, devido ao seu efeito residual baixo ou nulo (KARAM; OLIVEIRA, 2011). Já os herbicidas de ação pré-emergente têm como característica o maior efeito residual no solo, o que permite reduzir o número de aplicações e promover o controle de plantas daninhas por um tempo maior, evitando novos fluxos de emergência e a competição no período crítico de desenvolvimento inicial das culturas (SANTOS et al., 2012; GONÇALVES et al., 2018).

Além disso, para o controle eficiente de plantas daninhas em pré-emergência é desejável que os produtos aplicados nessa modalidade apresentem persistência e lixiviação de maneira equilibrada após sua aplicação, com tempo suficiente para controlar as plantas daninhas durante o ciclo da cultura e permaneça nos centímetros subsuperficiais do solo, onde é encontrada a maior parte do banco de sementes das plantas daninhas (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011).

O potencial de atividade residual de um herbicida no solo é dependente das características do ingrediente ativo utilizado, da dose, características do solo e das condições climáticas (MANCUSO; NEGRISOLI; PERIM, 2011). De acordo com esses fatores, os herbicidas que apresentam ação residual prolongada podem ainda ocasionar efeito negativo sobre a cultura seguinte à que recebeu a aplicação, fenômeno denominado *carryover*, responsável por causar injúrias ou limitar o crescimento de plantas sensíveis semeadas em sucessão (SANTOS et al., 2012; ALONSO; OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN, 2013; GONÇALVES et al., 2018).

Apesar de todos os benefícios, o uso intensivo de herbicidas pode provocar a contaminação dos solos, das águas subterrâneas e superficiais, e da atmosfera, através dos processos de deriva, lixiviação, escoamento superficial e persistência das moléculas no solo (MARCHESAN et al., 2011). A aplicação desses produtos pode estar sujeita a desvios da rota da aplicação, tendo como consequência a contaminação de organismos não-alvo (SPADOTTO, 2006).

Além dos agrotóxicos que são aplicados diretamente no solo, cerca de 30% de todos os outros que são aplicados nas folhas das plantas (pós-emergentes) acabam atingindo o mesmo (SPADOTTO 2006), ficando sujeitos aos processos físico-químicos que regulam seu comportamento no ambiente (MANCUSO; NEGRISOLI; PERIM, 2011). Assim, o conhecimento da ação dos herbicidas torna-se importante para a escolha de um produto, avaliação de seu desempenho, sintomas e a possível relação com injúrias causadas após a aplicação (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

O uso consciente de produtos químicos contribui para a produção de alimentos em larga escala, e em alguns casos, é indispensável para a expressão do potencial produtivo das culturas (TAVELLA et al., 2011). Assim, o desenvolvimento de novos métodos de aplicação e formulações dos mesmos também se tornam importantes, visando diminuir os efeitos negativos aos organismos não alvo e a saúde humana.

## 2.2. CULTIVO DE MILHO NO BRASIL

O milho (*Zea mays* L.) é uma espécie pertencente à família Poaceae, monóica, de porte robusto, ereto, especializada na produção de grãos, ocupando grandes áreas de cultivo no Brasil devido a sua diversidade de usos (MAGALHÃES et al., 2002), apresentando grande importância econômica e social para o Brasil. Economicamente, serve como matéria-prima para a indústria e por sua utilização como alimento base na dieta animal. Socialmente, por figurar como um alimento de baixo custo, que pode ser cultivado também por pequenos produtores (GALVÃO et al., 2014).

Além do cultivo destinado à colheita de grãos, a cultura do milho também é utilizada para a produção de silagem, pois são plantas que apresentam alto valor nutritivo, boa produção de matéria seca por hectare e tradição no cultivo, o que a torna padrão para produção de silagem (POSSENTI et al., 2005; SANTOS et al., 2010). O cultivo de milho no Brasil, tanto para grãos quanto para silagem, pode ser conduzido em duas épocas do ano: entre a primavera e verão (primeira safra), ou entre o verão e o outono (segunda safra, historicamente chamada de “safrinha”) (GARCIA et al., 2006).

Nos dados apresentados para a safra 2018/19, a produção de grãos de milho a nível nacional foi estimada em aproximadamente 100 milhões de toneladas, com aproximadamente 74% dessa produção originada na colheita do milho segunda safra. Neste ano, devido ao melhor aproveitamento das condições climáticas, a segunda safra teve um aumento de 36,9% em produção, resultando em aproximadamente 73,8 milhões de toneladas colhidas (CONAB, 2019). Ainda, segundo as informações fornecidas pelo boletim da CONAB para a safra de grãos 2018/19, o cultivo de milho no Brasil ocupou uma área de 17,5 milhões de hectares, distribuída em 4,9 milhões na primeira safra e 12,6 milhões na segunda.

No estado do Paraná, a produção de grãos de milho correspondeu a aproximadamente 3,1 milhões de toneladas na primeira safra e 13,3 milhões toneladas na segunda safra no ano agrícola 2018/19, com produtividade de 8.749 kg ha<sup>-1</sup> e 6.038 kg ha<sup>-1</sup> respectivamente (SEAB/DERAL, 2019), ficando entre as maiores médias de produtividade nacional. A área plantada foi de 360 mil hectares na primeira safra e aproximadamente 2,2 milhões na segunda.

Entre os anos de 1944 e 2019, a produtividade nacional de milho aumentou aproximadamente 4,2 vezes, saindo de 1.359 kg ha<sup>-1</sup> e chegando a 5.715 kg ha<sup>-1</sup>. Contribuíram para esse aumento a adoção de novas práticas no manejo da cultura, como no preparo de solo, diversidade de materiais genéticos, adubação e controle de plantas daninhas, de doenças e de insetos (CONAB 2019; GALVÃO et al., 2014).

Para que ocorra o manejo adequado de plantas daninhas, irrigação, adubação e demais tratamentos culturais na cultura do milho, é importante o conhecimento das suas fases de desenvolvimento e das suas necessidades (MAGALHÃES et al., 2002). Após o estágio de emergência das plantas, cada estágio de desenvolvimento vegetativo da cultura é definido de acordo com o número de folhas que tem a formação do colar (inserção da bainha da folha no colmo) visível, indo de  $V_1$  até  $V_n$ , da primeira até a última folha emitida antes do pendramento (MAGALHÃES et al., 2002). De acordo com Ritchie; Hanway e Benson (2003), no estágio  $V_3$  de desenvolvimento do milho, ocorre o momento adequado para o controle de plantas daninhas. Nesse estágio, as plantas de milho ainda apresentam seu ponto de crescimento abaixo do solo e ocorre a formação de todas as suas folhas e estruturas reprodutivas, bem como o desenvolvimento dos pelos radiculares.

A presença de plantas daninhas na cultura do milho é um dos principais fatores que levam ao baixo rendimento de grãos da cultura (VARGAS; PEIXOTO; ROMAN, 2006). Segundo Kozlowski, Koehler e Pitelli (2009), o convívio das plantas de milho com plantas daninhas durante todo o ciclo da cultura levou a uma redução de 15% na produtividade de grãos, e dependendo do manejo de plantas daninhas adotado, os ganhos em produtividade podem chegar a 20% (CONSTANTIN et al., 2007).

Nas lavouras de milho, o método químico é o mais empregado para o controle de plantas daninha; porém, a escolha do herbicida a ser aplicado deve levar em conta três aspectos: a seletividade para a cultura, a eficiência de controle sobre as plantas infestantes na área e seu efeito residual (VARGAS; PEIXOTO; ROMAN, 2006; KARAM; MELHORANÇA; OLIVEIRA, 2007). Ainda, de acordo com esses autores, tanto para o controle em pré-emergência quanto em pós-emergência, o maior número de herbicidas disponíveis para a cultura do milho tem como base o ingrediente ativo atrazina.

### 2.3. ATRAZINA

A atrazina figura como uma das moléculas de herbicidas mais utilizadas nas lavouras de milho na agricultura brasileira, sendo a base do controle químico realizado no milho segunda safra (GRIGOLLI, 2016). No último relatório de comercialização de agrotóxicos no Brasil, no ano de 2017, este ingrediente ativo apareceu como o sexto mais vendido, com aproximadamente 25 mil toneladas de ingrediente ativo comercializadas (IBAMA, 2019). Esse herbicida está classificado no grupo C1, que tem como modo de ação a inibição da fotossíntese no fotossistema II (HRAC-BR, 2019).

Pertencente à família das s-triazinas, a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida seletivo utilizado para controle em pré e pós-emergência inicial de plantas daninhas em lavouras de milho, sorgo e cana-de-açúcar (AQUINO, 2008). A seletividade dessas e de outras espécies a esse herbicida ocorre por metabolismo diferenciado, principalmente pela atividade da enzima glutathione-S-transferases (GST), que é capaz de metabolizar as moléculas triazínicas, reduzindo a fitotoxicidade do herbicida antes que ele chegue ao local de ação (SHIMAKUBURO; SWANSON; WALSH, 1970). Nas plantas de milho, além da

atividade das GSTs, a seletividade também ocorre por hidroxilação das moléculas de atrazina, sendo esses dois processos de ocorrência principal na parte aérea das plantas (CHERIFI et al., 1991).

Assim como os demais herbicidas inibidores do fotossistema II, a absorção ocorre em maior proporção pelas raízes das plantas e são translocados para a parte aérea principalmente via xilema; por isso, quando aplicados em pós-emergência é necessária uma boa cobertura devido à translocação limitada (SILVA et al., 2013).

As moléculas de atrazina atuam inibindo a fotossíntese ao se ligarem à proteína D1 no fotossistema II, competindo pelo sítio de ligação da plastoquinona PQ<sub>B</sub> e interrompendo a cadeia de transporte de elétrons (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011). Com essa interrupção, as moléculas de clorofila em estado excitado não conseguem transferir a energia ou os elétrons para os aceptores usuais, podendo então reagir com moléculas de oxigênio e formar espécies reativas, capazes de danificar componentes celulares (TAIZ et al., 2017). Assim, as plantas suscetíveis à atrazina não morrem apenas por inanição, mas também pelo acúmulo de moléculas altamente reativas que provocam a peroxidação dos lipídeos de membrana e a oxidação de outras biomoléculas (MARCHI; MARCHI; GUIMARÃES, 2008).

Os sintomas visuais característicos desse herbicida começam pela clorose internervural e nas bordas das folhas, em decorrência da foto-oxidação da clorofila, evoluindo para a necrose com a morte das células devido ao rompimento das membranas pela peroxidação de lipídeos (KARAM; OLIVEIRA, 2007).

Como exemplo, o herbicida Primóleo<sup>®</sup> (Syngenta) composto por atrazina e indicado à cultura do milho, é recomendado para aplicação em pré e pós-emergência de plantas daninhas, principalmente para o controle de plantas de folhas largas, como Caruru-de-mancha (*Amaranthus viridis*), Picão-preto (*Bidens pilosa*), Trapoeraba (*Commelina benghalensis*), Guanxuma (*Sida rhombifolia*) e algumas gramíneas como Capim-marmelada (*Brachiaria plantaginea*).

Devido à utilização em larga escala, a atrazina está diretamente relacionada a problemas de contaminação de solos, rios, lençóis freáticos, reservatórios de água (ALBUQUERQUE et al., 2020), sendo frequentemente o herbicida mais encontrado em águas subterrâneas e em águas de escoamento superficial de chuvas em regiões de cultivo agrícola nos Estados Unidos (BOYD,

2000), Portugal (CEREJEIRA et al., 2003) e Brasil (MOREIRA et al., 2012; SANTOS et al., 2015).

De acordo com a resolução N°357/2005 do CONAMA, em águas doces das classes 1 a 3 (destinadas ao abastecimento e consumo humano, irrigação na agricultura, atividades de recreação, proteção das comunidades aquáticas, dessedentação de animais, aquicultura e atividade de pesca), a atrazina deve ser encontrada com valor máximo de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para que esteja de acordo com o parâmetro orgânico e dentro dos padrões de qualidade.

A partir da revisão realizada por Dias et al. (2018), que compilou um grande número de trabalhos onde foram quantificados resíduos de atrazina em águas no Brasil, quando proveniente do subterrâneo, a concentração de atrazina encontrada na água variou entre 0,001 e 18,96  $\mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que em água tratada os valores encontrados ficaram entre 0,0043 e 0,22  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A presença de atrazina na água é considerada subletal em peixes da espécie *Prochilodus lineatus*, já que a exposição prolongada levou a alterações histopatológicas nas brânquias, comprometendo seu metabolismo (PAULINO et al., 2012). As mesmas alterações em brânquias e também no fígado foram encontradas em peixes da espécie *Piaractus mesopotamicus*, além do aumento da atividade da acetilcolinesterase após sua exposição à atrazina (SANTOS et al., 2015).

Em humanos, a contaminação pela atrazina pode ocorrer devido ao consumo de água contaminada ou contato dérmico após aplicação. Apesar de apresentar baixa toxicidade e moderado risco ambiental, levantamentos apontam que esse herbicida presente no organismo animal atua como disruptor endócrino, levando a alterações no sistema hormonal com efeitos no desenvolvimento sexual e reprodutivo (CARMO et al., 2013; USEPA, 2006).

Além dos problemas relacionados à contaminação ambiental, em áreas de cultivo com a sucessão de milho e soja, o intervalo para semeadura da soja deve ser adequado para que as plantas não sofram com o efeito *carryover* da atrazina aplicada durante o cultivo do milho (CARATTI et al., 2014). A atrazina não é seletiva para as plantas de soja e, dentre os efeitos fitotóxicos gerados pelo residual no solo, estão a diminuição da intensidade de verde das folhas (índice SPAD) e a redução do teor de clorofila (GONÇALVES et al., 2018).

## 2.4. NANOTECNOLOGIA

Em janeiro do ano 2000, através do anúncio da *National Nanotechnology Initiative (NNI)*, foi marcado o surgimento da ciência e engenharia em nanoescala (ROCO, 2003). Nas últimas décadas, o uso de nanomateriais e o progresso da nanotecnologia têm ocorrido ainda de maneira desordenada, porém apresentando inovações com grande potencial na cura de doenças, instrumentação biomédica, nanosensores, biomarcadores, tecnologia agrícola, proteção ambiental, entre outros (VERMA et al., 2018).

De acordo com a Organização Internacional para Padronização, a nanotecnologia consiste na aplicação de conhecimentos científicos para manipular e controlar a matéria que esteja dentro da nanoescala, entre 1 e 100 nm (ISO, 2015). Na legislação europeia, são consideradas nanopartículas os constituintes de um material natural, incidental ou fabricado, que apresentam as suas três dimensões dentro da nanoescala (European Commission, 2011). No entanto, para a caracterização de nanopartículas, além da escala de tamanho, também devem ser considerados outros aspectos, como a maior superfície de contato e novas propriedades que não estão presentes no material em maior escala (KAH et al., 2013; LEE; YUN; PARK 2015).

A nanotecnologia é um campo interdisciplinar da ciência que apresenta ampla possibilidade de aplicação, sendo empregada na agricultura com o intuito de promover o desenvolvimento sustentável (KERRY et al., 2017). Na agricultura, a utilização de nanomateriais é responsável pela resolução de alguns gargalos com grandes melhorias em comparação ao sistema convencional (VERMA et al. 2018). A utilização de nanotecnologia na agricultura abre novas oportunidades para o desenvolvimento de produtos mais eficientes e com menor impacto ao meio ambiente (WALKER et., 2018).

Dentre as possibilidades de aplicação da nanotecnologia na agricultura, Fraceto et al. (2016) destacam o uso de nanopesticidas e nanofertilizantes para o aumento de produtividade, utilização de nanozeólitos e hidrogéis para melhora da qualidade do solo, promoção do crescimento das plantas utilizando nanomateriais e monitoramento do campo via nanosensores de comunicação sem fio.

## 2.5. NANOCÁPSULAS

Formadas por nanoestruturas poliméricas, as nanocápsulas têm como principal diferencial a possibilidade de incorporação de ingredientes ativos em seu interior, possibilitando o transporte e liberação controlada dos compostos nos organismos alvos, de forma lenta e contínua na medida em que a nanoestrutura se degrada (SILVA; TOMA, 2018).

Nanocápsulas poliméricas carregadas com herbicidas ou fertilizantes podem ser desenvolvidas com intuito de promover um sistema de transporte mais eficiente desses produtos. Esse sistema carreador tem por característica a entrega gradual dos ingredientes ativos diretamente ao alvo, promovendo o aumento da eficácia do produto químico, redução da taxa de aplicação, diminuição dos riscos de contaminação ambiental e minimização dos impactos negativos aos ecossistemas e a saúde humana (KAH et al., 2018; PASCOLI et al., 2018; PEREIRA et al., 2014).

Dentre os materiais utilizados para produção de nanocápsulas que carregam herbicidas está o polímero poli (epsilon-caprolactona) (PCL), um poliéster alifático capaz de formar micro e nanopartículas amplamente utilizadas em sistemas de liberação controlada. Ele é insolúvel em água e biodegradável, com lenta degradação, sendo inofensivo ao meio ambiente (GRILLO et al., 2012; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Nanocápsulas de PCL contendo herbicidas triazínicos (ametrina, atrazina ou simazina) foram produzidas e testadas quanto a sua eficiência e genotoxicidade por Grillo et al. (2012). As nanocápsulas proporcionaram um sistema de liberação de moléculas mais lento, eficiente, e menos tóxico às células de organismos não alvo que o herbicida convencional. Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira et al. (2014) que, utilizando a atrazina nanoencapsulada, encontraram maior eficiência no controle de plantas alvo (*Brassica sp.*) em pré-emergência sem causar danos às não alvo (*Zea mays*).

Em pós-emergência de plantas daninhas, a aplicação de nanocápsulas de PCL carregadas com atrazina foi apontada como mais eficiente por Sousa et al. (2018). Nesse trabalho em casa de vegetação, a atrazina nanoencapsulada reduziu em 53% e 54% a eficiência máxima do fotossistema II de plantas de caruru (*Amaranthus viridis*) e picão-preto (*Bidens pilosa*), respectivamente, aos três dias após a aplicação. Essas reduções foram 10 e 13% maiores que a

redução proporcionada por atrazina em formulação convencional para cada espécie, respectivamente. A maior atividade herbicida de nanocápsulas de PCL contendo atrazina comparada ao herbicida convencional também foi observada por Oliveira et al. (2015a) em plantas de mostarda (*Brassica juncea*), sendo possível uma redução de 90% da dose aplicada sem comprometer o controle de plantas em pós-emergência.

A maior ação de atrazina nanoencapsulada contra *Bidens pilosa* também foi relatada por Preisler et al. (2020), com a aplicação em pré-emergência. Nesse estudo, o uso de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada proporcionou controle semelhante ao herbicida convencional em uma dose dez vezes maior, e também proporcionou menor efeito fitotóxico sobre soja semeada 60 dias após aplicação. Dessa forma, a utilização da menor quantidade de atrazina reduz os riscos de promover fitotoxicidade em cultivos subsequentes sensíveis à aplicação do herbicida, além de resultar em menor contaminação ambiental.

Dentre os possíveis motivos da maior eficiência na utilização de nanocápsulas contendo atrazina estão a estabilidade da solução de aplicação, a maior superfície de pulverização e o aumento da absorção (KAH et al., 2013). Os polímeros utilizados na formulação de nanocápsulas podem atuar como reservatórios de ingrediente ativo (ANTON; BENOIT; SAULNIER, 2008), fornecendo às plantas uma concentração equilibrada do ativo durante um maior período de tempo (GRILLO et al., 2012). De acordo com as recentes descobertas de Bombo et al. (2019), a maior absorção também pode estar relacionada à característica de adesão das nanocápsulas de PCL às folhas das plantas e a possibilidade de maior absorção por aberturas naturais (estômatos).

Apesar de todos os benefícios relatados da nanoencapsulação de atrazina, Oliveira et al. (2015b) notaram interferência transitória de nanocápsulas de PCL carregadas com atrazina na fisiologia de plantas de milho, reduzindo 15% da eficiência do fotossistema II em 24 h após aplicação do tratamento. Essa ação transitória não causou nenhuma perda na massa seca das plantas avaliada oito dias após o tratamento, indicando que os efeitos da nanoformulação não levam a danos persistentes na cultura do milho.

Os resultados apresentados nas publicações que comprovam a maior ação herbicida de atrazina nanoencapsulada foram todos gerados a partir de experimentos em ambiente com condições controladas, em casa de vegetação ou em laboratórios. Assim, para que os avanços da nanotecnologia possam contribuir de

forma expressiva na agricultura, muitas questões ainda devem ser resolvidas. A avaliação do ciclo de vida dos nanomateriais e nanopesticidas liberados no ambiente e seus impactos aos organismos não alvo na natureza, bem como os mecanismos de ação que os tornam mais eficientes em plantas alvo, ainda devem ser estudados (FRACETO et al., 2016; PEREIRA, et al., 2014).

A utilização de sistemas carreadores para a aplicação de herbicidas pode apresentar o benefício de redução de doses de ingrediente ativo sem que sua eficiência biológica seja comprometida (ÁVILA; LEITE; DICK, 2009). No entanto, as pesquisas já realizadas ainda não forneceram dados suficientes para uma avaliação comparativa dos reais ganhos do uso de nanopesticidas na agricultura (KAH et al., 2018). Para os autores, pesquisas comparativas entre nanoformulações e produtos comerciais no campo são o próximo passo.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. FORMULAÇÕES**

A formulação de atrazina nanoencapsulada utilizada no experimento tem por característica as moléculas de ingrediente ativo contidas dentro de nanocápsulas, constituídas pelo polímero PCL - poli(epsilon-caprolactona). O preparo dessas nanocápsulas foi realizada seguindo o protocolo descrito por Grillo et al., (2012). O método consiste na mistura de uma fase orgânica a uma fase aquosa. A fase orgânica é composta por 100 mg de polímero (PCL), 30 mL de solvente orgânico (acetona), 200 mg de óleo (triglicérides de ácido cáprico e caprílico, na forma de Myritol 318), 40 mg de monoestearato de sorbitano (Span 60) e 10 mg de atrazina. A fase aquosa é composta por 30 mL de uma solução contendo 60 mg de surfactante polissorbato 80 (Tween 80). Após a dissolução dos elementos de ambas as fases, a fase orgânica foi lentamente inserida na fase aquosa, com agitação magnética. A suspensão resultante foi mantida sob agitação durante 10 min. A evaporação do solvente orgânico ocorreu sob pressão reduzida por evaporador rotativo, de forma a obter a concentração de atrazina de 1 g L<sup>-1</sup>.

Já a formulação considerada convencional teve como fonte o produto comercial PRIMÓLEO® (SC 400 g i.a. L<sup>-1</sup>, Syngenta), na qual as moléculas do ingrediente ativo atrazina estão livres na formulação. Esse produto é seletivo a cultura

do milho, e tem aplicação recomendada para o controle pós-emergente de plantas daninhas anuais, eudicotiledôneas, nos sistemas de plantio convencional e direto.

### 3.2. EXPERIMENTO EM AMBIENTE COM CONDIÇÕES CONTROLADAS

Em levantamento prévio da área de implantação do experimento no campo, as plantas daninhas encontradas em maior número foram apaga-fogo (*Alternanthera tenella* Colla) e nabiça (*Raphanus raphanistrum* L.). Assim, essas duas espécies de plantas daninhas foram selecionadas para a instalação de experimentos preliminares em casa de vegetação, para teste de doses das duas formulações herbicidas contendo atrazina.

Foram conduzidos quatro experimentos em casa de vegetação, trabalhando-se as duas espécies de plantas daninhas de maneira isolada, com um experimento para cada espécie em cada modalidade de aplicação (pré e pós-emergência). Os experimentos foram conduzidos em vasos com capacidade de 1 L (10,5 cm de altura, 9,5 cm diâmetro inferior, 14 cm de diâmetro superior) preenchidos com solo de textura argilosa (77,8% de argila), coletado em área livre do uso de herbicidas da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina (FAZESC-UEL). Os atributos químicos obtidos em análise foram: pH (CaCl<sub>2</sub>) = 4,83; Matéria Orgânica = 28,2 g dm<sup>-3</sup>; P = 7,63 mg dm<sup>-3</sup>; K = 0,65 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Ca = 3,96 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Mg = 1,8 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Soma de Bases = 6,41 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Capacidade de Troca Catiônica = 11,02 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e Saturação por bases (V%) = 58,19%.

Os experimentos foram organizados em esquema fatorial 5 x 2 (dose x formulação), de forma que cada experimento contou com dez tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos foram constituídos pelas doses zero (que não recebeu aplicação de herbicida), 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> das duas formulações, (convencional ou nanoencapsulada). A dose de 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> é o valor padrão recomendado para a aplicação de atrazina, sendo que as diluições de 10, 25 e 50% foram escolhidas para efeito de comparação da atividade herbicida entre cada formulação. A pulverização dos tratamentos foi realizada com spray manual, pela manhã (entre 7 e 8 am), utilizando um volume de calda de 5,1 mL por vaso para as ambas formulações. No dia da pulverização dos tratamentos, as plantas de *R. raphanistrum* apresentavam duas folhas verdadeiras expandidas e as plantas de *A. tenella* dois pares de folhas verdadeiras expandidas.

Para as avaliações da atividade dos herbicidas em pós-emergência, foram cultivadas cinco plantas por vaso, nas quais foram realizadas as medidas de eficiência quântica máxima e efetiva do fotossistema II utilizando o fluorômetro portátil modelo OS1p (OptiSciences). Essas medidas foram realizadas as oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação dos tratamentos.

A eficiência máxima do fotossistema II foi determinada pelo cálculo da razão  $F_v/F_m$ . Para isso, as plantas foram aclimatadas ao escuro (cobertas por um pano preto) por cerca de 15 minutos. Em seguida, nas folhas das plantas foram colocados os cliques FL-DC aos quais foi conectado o sensor do fluorômetro. Esses cliques delimitam a área de avaliação da fluorescência emitida pelas plantas e isolam essa área de avaliação do contato com a luminosidade do ambiente. A partir dessa aclimação ao escuro, foi possível realizar a medida de intensidade inicial de fluorescência ( $F_0$ ) em resposta à uma luz modulada com baixa densidade de fluxo de fótons fotossinteticamente ativos (DFFA) emitida pelo equipamento por 1,0 segundo. Após a medida de  $F_0$ , o equipamento emitiu um pulso de luz saturante ( $8250 \mu\text{mols m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) por 0,8 segundos, durante o qual foi obtida a fluorescência máxima ( $F_m$ ). A fluorescência variável ( $F_v$ ) foi obtida pela diferença entre  $F_m$  e  $F_0$ , possibilitando a obtenção da razão  $F_v/F_m$  (BAKER, 2008). Os valores ideais de  $F_v/F_m$  estão próximos a 0,8; menores valores indicam a inibição da atividade do fotossistema II.

A eficiência efetiva do fotossistema II (YII) foi avaliada utilizando um clipe aberto, que permite a exposição da área de avaliação da folha à luminosidade do ambiente. Nessa avaliação, as folhas das plantas avaliadas encontravam-se aclimatadas à luz, condição na qual foi medida a fluorescência basal ( $F'$ ). Após essa medida, um pulso de luz saturante ( $8250 \mu\text{mols m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) foi emitido pelo equipamento, e então a fluorescência máxima ( $F_m'$ ) foi medida. A partir dessas medidas, foi calculado o  $\Delta F$ , pela diferença entre  $F_m'$  e  $F'$ , e os valores de YII obtidos pela razão  $\Delta F/F_m'$ . A partir dos valores obtidos de YII e da DFFA do ambiente, medida por luxímetro digital modelo LX1010B (Politerm) no momento das avaliações, foi realizado posteriormente o cálculo da taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) através da equação fornecida por Baker (2008):  $rETR = YII \times DFFA \times 0,5 \times 0,84$ .

Sete dias após aplicação dos tratamentos em pós-emergência, foi realizada a avaliação de percentual de controle de plantas, utilizando-se a escala de zero a 100%, em que zero significa planta sem qualquer sintoma e 100% significa a morte da planta. Em seguida, as plantas foram coletadas, separadas em parte aérea

e raiz, acondicionadas em sacos de papel, e levadas para estufa a 60°C até atingirem massa constante para pesagem da massa seca.

Para avaliação de controle de plantas em pré-emergência, foram utilizadas 30 sementes por vaso, semeadas um dia antes da aplicação dos tratamentos. A porcentagem de sementes viáveis foi determinada durante a semeadura dos vasos para os experimentos de pós-emergência. Após a aplicação dos tratamentos, foram feitas contagens diárias do número de plântulas germinadas e mortas durante sete dias consecutivos, e com os valores obtidos nessas contagens foram calculadas as porcentagens de germinação e controle de plantas.

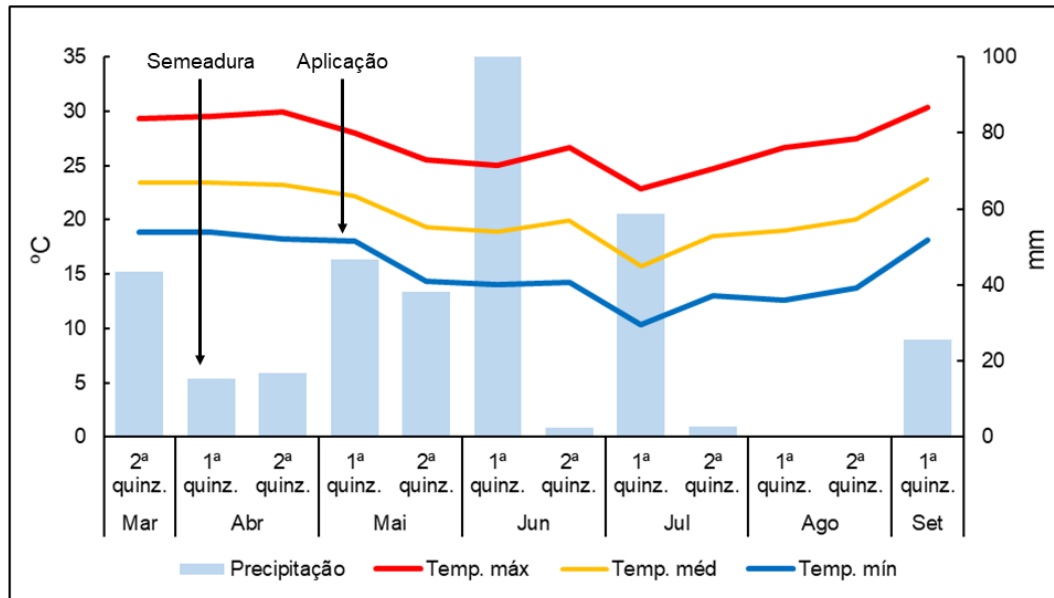
### 3.3. EXPERIMENTO EM CAMPO

O trabalho foi conduzido na FAZESC-UEL (23°20'24.1"S 51°12'36.1"W), no período de segunda safra, entre abril e setembro do ano de 2019 (Dados meteorológicos apresentados na figura 1). A semeadura do milho foi realizada na data de 03/04/2019, utilizando sementes da cultivar de ciclo precoce DEKALB 265-PRO3, em área de plantio direto, com presença de palhada de aveia. O milho foi semeado com espaçamento de 0,5 m entrelinhas e 3,5 sementes por metro. A área experimental recebeu adubação de base no plantio com N-P-K (10-30-15), e adubação nitrogenada de cobertura (ureia) com 75 kg N ha<sup>-1</sup> divididos em três aplicações.

Apesar de o levantamento preliminar ter indicado nabiça e apaga-fogo como as espécies de plantas daninhas mais abundantes na área, na época de implantação do experimento ocorreu apenas a emergência de nabiça e soja voluntária, que foram então utilizadas para as avaliações.

O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso, em esquema 4x2 (doses de ingrediente ativo x formulação) com quatro repetições. As doses escolhidas para o experimento foram zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulada.

**Figura 1.** Dados de temperaturas máxima, média e mínima (°C) e precipitação (mm) quinzenais durante o período de condução do experimento a campo.



Fonte: IAPAR, 2019.

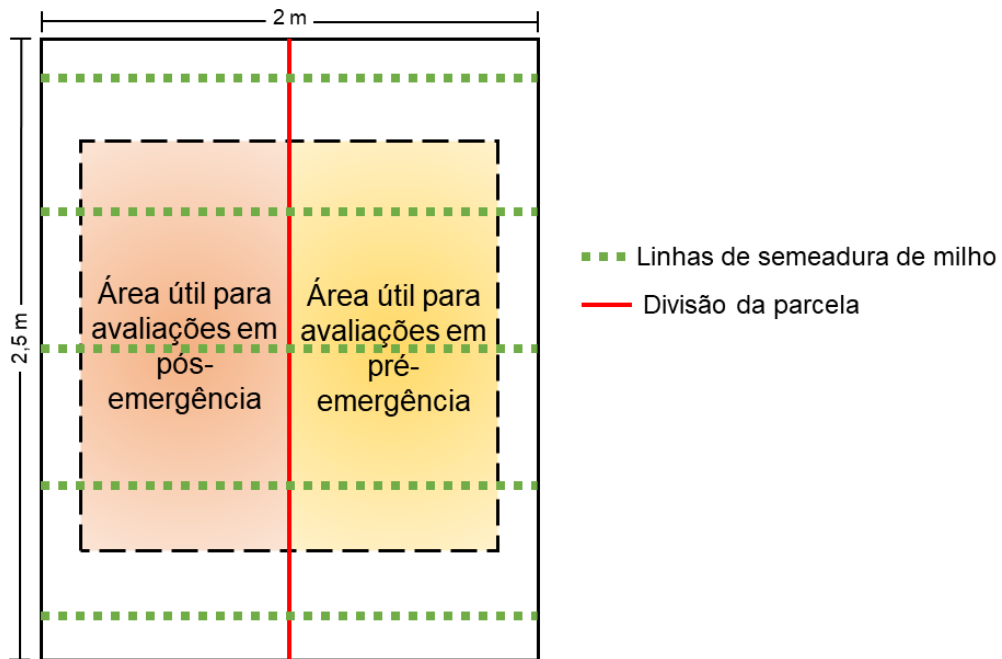
As unidades experimentais (parcelas) contaram com 2 m de comprimento e 2,5 m de largura, compreendendo cinco linhas de semeadura (total de 5 m<sup>2</sup>). Dentro de cada parcela, foi realizada uma divisão para serem observados os efeitos de controle em pré e pós-emergência das plantas daninhas. Assim, em cada parcela foi utilizada uma área útil de aproximadamente 1 m<sup>2</sup> para as avaliações em pós-emergência e outra de 1 m<sup>2</sup> para pré-emergência, que abrangiam juntas as três linhas centrais de plantas de milho (Figura 2). Na parte da parcela na qual foram avaliados o controle de plantas em pré-emergência, foi realizada a aplicação de glifosato (720 g i.a. ha<sup>-1</sup>) dois dias antes da aplicação dos tratamentos para eliminar todas as plantas daninhas presentes nessa área.

As duas linhas laterais exteriores foram consideradas como bordadura. As parcelas tiveram tais dimensões em função da limitação da produção da nanoformulação.

As pulverizações foram realizadas no dia 09/05/2019, com pulverizador de pressão manual de compressão prévia da marca Vonder® (modelo PL 005), com um único bico no formato de cone. Esse modelo de pulverizador foi escolhido em virtude de vários fatores relacionados à nanoformulação, como a necessidade de um volume de calda muito alto (2000 L ha<sup>-1</sup>), devido à baixa concentração de ingrediente ativo na nanoformulação. Além disso, o pulverizador

manual permitiu o melhor aproveitamento da nanoformulação, que ainda é produzida em quantidades restritas.

**Figura 2.** Esquema representativo de uma unidade experimental (parcela), com destaque das áreas úteis de avaliação de controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência.



Fonte: O próprio autor.

As avaliações da atividade herbicida em pós-emergência de plantas consistiram nos mesmos parâmetros fisiológicos da atividade do fotossistema II descritos no item 3.1, realizadas às 24, 48, 96 horas e sete dias após aplicação dos tratamentos. Esses parâmetros foram avaliados nas plantas de milho, nabiça e soja voluntária, após a coleta de duas folhas por espécie para as avaliações no laboratório. A coleta das folhas foi realizada pela manhã (entre 7 e 8 am), e acondicionadas em tubos do tipo falcon com capacidade de 50 mL, preenchidos com água e envoltos por folha de alumínio.

Dentro dos tubos, o material permaneceu no escuro entre o momento de coleta até a avaliação no laboratório. Esse procedimento foi necessário para que não houvesse perda de turgescência do material entre o período da coleta e o momento da avaliação, além de possibilitar a aclimatação das folhas ao escuro. No laboratório, as folhas contidas nos tubos foram avaliadas de maneira aleatória. As folhas foram retiradas dos tubos com auxílio de pinça, secas com papel toalha, e então

colocados os cliques FL-DC que permitem as medidas de fluorescência pelo equipamento, usando os protocolos descritos no item 3.2. Uma diferença foi que, para a avaliação da rETR, as folhas foram aclimatadas por 30 segundos à DFFA de 1000  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  emitida pelo equipamento.

O controle das plantas daninhas em pós-emergência foi avaliado aos sete, 14 e 21 dias após aplicação dos tratamentos, com a mesma escala utilizada no experimento em casa de vegetação (item 3.2). Em pré-emergência, as avaliações de controle foram feitas aos 14, 28 e 46 dias após aplicação, através do registro fotográfico de uma área de 0,2 m<sup>2</sup> de cada parcela.

A avaliação do controle de plantas daninhas foi realizada seguindo Rizzardi e Fleck (2004), através da estimativa de área foliar ocupada pelas plantas daninhas em cada foto, sobrepondo-a com uma grade quadriculada e realizando a contagem de pontos em contato com as plantas daninhas. Dessa maneira, sobre a área útil de avaliação de cada fotografia foi plotada uma grade com 81 pontos utilizando o software Gimp (2.10.14), e a porcentagem da cobertura de área foliar de plantas daninhas foi calculada após a contagem do número de pontos que se sobrepunham às plantas.

#### 3.4. ANÁLISES DE SELETIVIDADE NAS PLANTAS DE MILHO

A partir de observações de alterações no crescimento das plantas de milho em campo após a aplicação dos tratamentos, foram realizadas coletas de material da área experimental, a fim de investigar as causas dessas alterações. No momento da coleta, as plantas estavam em estágio VT, com aproximadamente 45 dias após a aplicação das formulações herbicidas.

Folhas e raízes de milho foram coletadas para as análises de estresse oxidativo, sendo congeladas imediatamente em nitrogênio líquido e armazenadas em biofreezer (-80° C). Para determinação dos níveis de peróxido de hidrogênio e peroxidação lipídica, 100 mg do material coletado foram macerados em almofariz com nitrogênio líquido e homogeneizados em 1,5 mL de ácido tricloroacético (TCA 0,2%) em metanol. Esse extrato foi acondicionado em microtubos de 1,5 mL de capacidade e mantidos em caixa térmica com gelo. Após centrifugação por 5 min a 4° C e 15.645 xg em centrífuga refrigerada universal 320 R (Hettich Zentrifugen, Tuttlingen, Alemanha), foram coletadas alíquotas do sobrenadante do extrato, as quais foram

utilizadas para análise da peroxidação lipídica pelo método TBARS (quantificação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico) seguindo a metodologia descrita por Camejo, Wallin e Enojärvi (1998) e de peróxido de hidrogênio por meio de reação com iodeto potássio (KI) em tampão fosfato pH 7,5 (ALEXIEVA et al., 2001). O conteúdo de dienos conjugados foi medido após a pulverização do material vegetal (0,1 g) e da homogeneização em 1,5 mL de etanol 96%. O extrato foi acondicionado em microtubos com capacidade de 2,0 mL também em caixa térmica com gelo. Após centrifugação a 4°C por 20 min e 15.645 xg, foram coletadas alíquotas do sobrenadante para diluição em etanol 96% e posterior leitura da absorbância em espectrofotômetro (Genesis 10S UV-Vis – Thermo Scientific) nos comprimentos de onda de 234 nm e 500 nm (BOVERIS et al., 1980)

Também foram coletadas amostras de folhas e solo, das quais foram obtidas amostras gasosas para dosagem da emissão do hormônio vegetal etileno, através de cromatografia gasosa, segundo Freschi et al. (2010) com modificações. Foram montados sistemas de seringas e válvulas com três saídas, ligando uma seringa de 30 mL, outra seringa menor com capacidade de 10 mL e uma agulha. As amostras de folha (2,0 g) ou solo (4,0 g) foram mantidas dentro da seringa maior, com o sistema fechado por duas horas, para que ocorresse a liberação e concentração de etileno. Após esse período, movendo-se a válvula, o sistema ficou aberto entre as duas seringas, o que permitiu a coleta de 10 mL de amostra gasosa na seringa menor. Movendo novamente a válvula, o sistema ficou aberto entre a seringa menor e a agulha, que estava conectada ao vial com vácuo, para o qual foi destinada a amostra de 10 mL de gás para posterior quantificação de etileno gasoso liberado pelo material.

Além das análises laboratoriais, foram coletadas quatro plantas de milho por parcela, das quais foram medidas a altura e massa seca de parte aérea. Todo o material coletado de plantas e solo para as análises laboratoriais e de desenvolvimento das plantas de milho foi coletado da parte destinada a avaliação da atividade herbicida em pós-emergência em cada unidade experimental.

### 3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos para todas as variáveis foram testados quanto à homogeneidade de variâncias dos resíduos e normalidade dos erros. Como são obtidos em porcentagem, os dados de eficiência máxima e efetiva do fotossistema II

e controle de plantas daninhas foram transformados em  $\text{arc sin } \sqrt{x}$  para realização da análise estatística. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de dois fatores (formulação x dose) a 5% de significância. Quando pertinente, os tratamentos tiveram suas médias comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. A análise estatística foi realizada através do software R Studio.

Para obtenção das porcentagens de maior eficiência de cada formulação, primeiramente foram calculadas as porcentagens de redução da atividade do fotossistema II proporcionadas pela aplicação de cada tratamento em relação dose zero g i.a. ha<sup>-1</sup>, e em seguida, realizado o cálculo das diferenças entre as mesmas.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PÓS-EMERGÊNCIA

Os dados obtidos nas avaliações dos parâmetros fisiológicos das plantas daninhas, após a aplicação dos herbicidas em pós-emergência em casa de vegetação e no campo, estão apresentados nas tabelas a seguir separados por espécie e variáveis.

#### 4.1.1 Controle de *Raphanus raphanistrum* em Casa de Vegetação

Na avaliação da eficiência quântica máxima do fotossistema II (razão  $F_v/F_m$ ) nas plantas de nabiça (*Raphanus raphanistrum*) em casa de vegetação (Tabela 1), a interação entre os fatores estudados ocorreu nas avaliações realizadas as oito, 24 e 96 horas após a aplicação (HAA) dos tratamentos. Com apenas oito HAA dos herbicidas, todas as doses foram capazes de causar reduções na razão  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça em relação às plantas que receberam pulverização de água.

Nessa primeira avaliação, foi possível observar que as doses intermediárias da formulação de atrazina nanoencapsulada levaram a maiores reduções na razão  $F_v/F_m$  nas plantas de nabiça comparadas à formulação convencional. As doses 200, 500 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação nanoencapsulada foram 8, 12 e 9%, respectivamente, mais eficientes que as mesmas doses em formulação convencional. As doses 500 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> de atrazina convencional promoveram reduções semelhantes na razão  $F_v/F_m$  (em torno de 34% em relação à dose zero).

Com 24 HAA, as doses 200, 500 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada mantiveram-se mais eficientes na redução da razão  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça que as mesmas doses da formulação convencional (13, 21 e 11% mais eficientes, respectivamente). Nessa avaliação, destaca-se a dose 500 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada, cujo efeito foi semelhante ao da formulação convencional a 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, chegando a inibir 43% da atividade do fotossistema II das plantas de nabiça em comparação à dose zero.

Nas avaliações realizadas às 48 e 72 HAA não houve interação, todas as doses de herbicida aplicadas promoveram reduções semelhantes na atividade do

fotossistema II das plantas de nabiça, diferindo apenas da testemunha (dose zero). Em relação à formulação, nas duas avaliações as reduções foram maiores com a utilização da atrazina nanoencapsulada, 16 e 10% mais eficientes, em ordem das avaliações.

**Tabela 1.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) às oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5).

|        |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |          |          |          |          |         |
|--------|------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|
|        | Formulação | 0                               | 200      | 500      | 1000     | 2000     | Média   |
| 8 HAA  | Conv       | 0,815 aA                        | 0,657 bA | 0,628 bA | 0,640 bA | 0,527 cA | 0,653   |
|        | Nano       | 0,815 aA                        | 0,592 bB | 0,526 cB | 0,569 bB | 0,539 cA | 0,608   |
|        | Média      | 0,815                           | 0,625    | 0,577    | 0,605    | 0,533    |         |
| 24 HAA | Conv       | 0,824 aA                        | 0,660 bA | 0,643 bA | 0,630 bA | 0,546 cA | 0,661   |
|        | Nano       | 0,824 aA                        | 0,555 bB | 0,462 cB | 0,535 bB | 0,544 bA | 0,584   |
|        | Média      | 0,824                           | 0,608    | 0,553    | 0,583    | 0,545    |         |
| 48 HAA | Conv       | 0,804                           | 0,463    | 0,538    | 0,538    | 0,460    | 0,561 A |
|        | Nano       | 0,804                           | 0,457    | 0,347    | 0,342    | 0,450    | 0,480 B |
|        | Média      | 0,804 a                         | 0,460 b  | 0,443 b  | 0,440 b  | 0,455 b  |         |
| 72 HAA | Conv       | 0,778                           | 0,354    | 0,363    | 0,389    | 0,320    | 0,441 A |
|        | Nano       | 0,778                           | 0,267    | 0,189    | 0,143    | 0,235    | 0,322 B |
|        | Média      | 0,778 a                         | 0,311 b  | 0,276 b  | 0,266 b  | 0,278 b  |         |
| 96 HAA | Conv       | 0,720 aA                        | 0,193 bA | 0,204 bA | 0,205 bA | 0,113 bA | 0,287   |
|        | Nano       | 0,720 aA                        | 0,228 bA | 0,061 cB | 0,069 cB | 0,085 cA | 0,233   |
|        | Média      | 0,72                            | 0,211    | 0,133    | 0,137    | 0,099    |         |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

No último momento de avaliação, com 96 HAA, a aplicação das doses 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> da formulação de atrazina nanoencapsulada proporcionaram as maiores reduções na razão  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça, ficando entre 88 e 92% menores que das plantas da dose zero. Apenas as doses 500 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> do herbicida nanoencapsulado permaneceram mais eficientes que o herbicida convencional em mesma dose, com ganho em eficiência de 21% e 18%, respectivamente.

Para o segundo parâmetro fisiológico avaliado nas plantas de nabiça em casa de vegetação, a taxa relativa de transporte de elétrons do fotossistema II

(rETR), em nenhuma das avaliações foi encontrada interação entre os fatores estudados (Tabela 2). Para o fator formulação, independente da dose aplicada, destaca-se que a atrazina nanoencapsulada promoveu maior redução na rETR das plantas de nabiça que a formulação convencional às oito HAA. De maneira geral, todas as doses de atrazina foram capazes de reduzir a rETR das plantas de nabiça, mas constatou-se maiores reduções com as doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> com oito e 72 HAA e pelas doses 500 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> com 48 HAA.

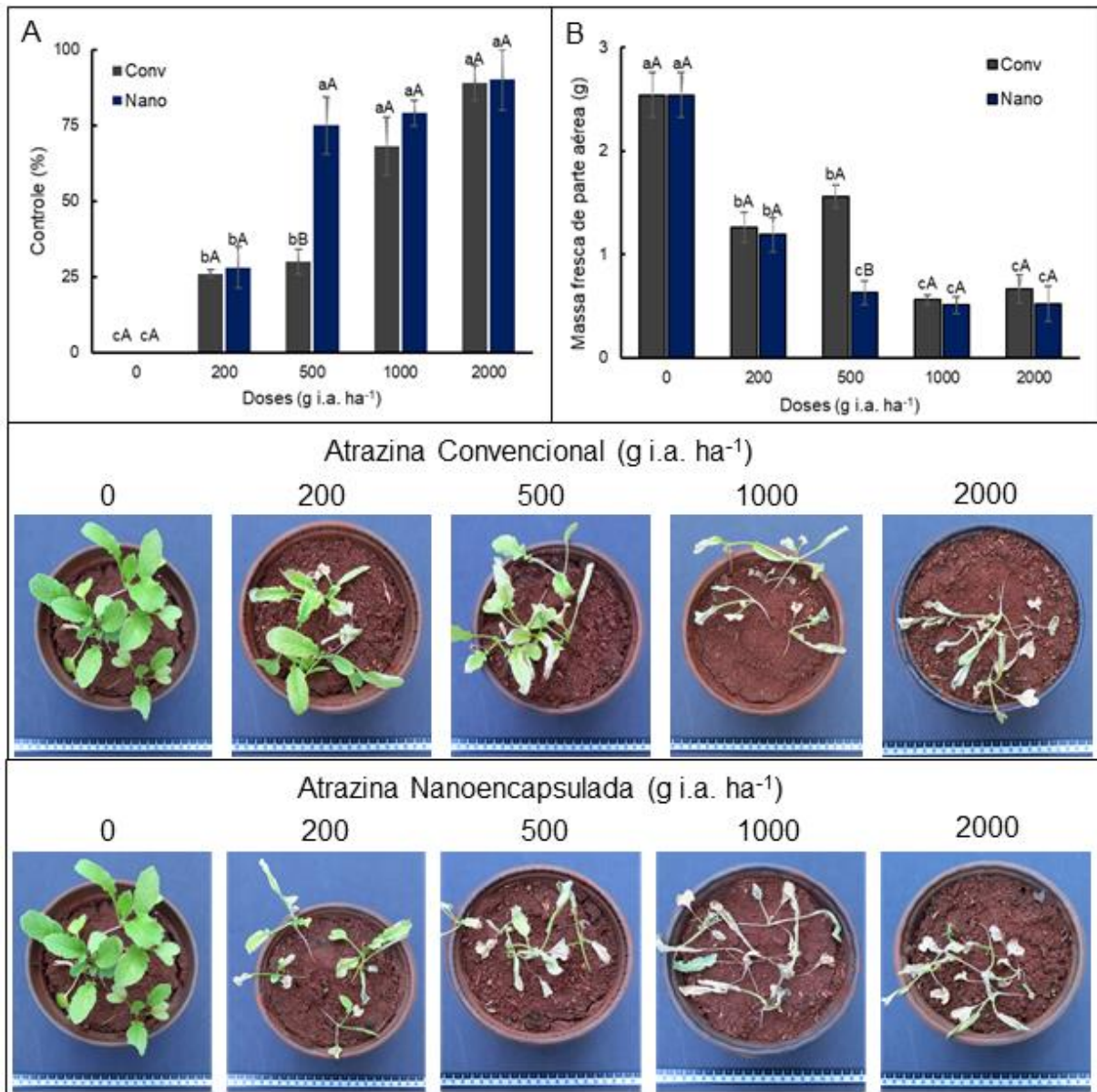
**Tabela 2.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5).

|        |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |       |       |       |       |        |
|--------|------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
|        | Formulação | 0                               | 200   | 500   | 1000  | 2000  | Média  |
| 8 HAA  | Conv       | 71,9                            | 7,5   | 7,7   | 7,3   | 4,4   | 19,8 A |
|        | Nano       | 71,9                            | 6,7   | 4,6   | 3,2   | 3,6   | 18,0 B |
|        | Média      | 71,9 a                          | 7,1 b | 6,2 b | 5,3 c | 4,0 c |        |
| 24 HAA | Conv       | 26,6                            | 3,4   | 2,9   | 4,3   | 4,8   | 8,4 A  |
|        | Nano       | 26,6                            | 3,8   | 2,8   | 3,5   | 5,2   | 8,4 A  |
|        | Média      | 26,6 a                          | 3,6 b | 2,9 b | 3,9 b | 5,0 b |        |
| 48 HAA | Conv       | 26,5                            | 3,5   | 1,9   | 3,0   | 1,9   | 7,4 A  |
|        | Nano       | 26,5                            | 2,3   | 2,1   | 3,0   | 1,9   | 7,2 A  |
|        | Média      | 26,5 a                          | 2,9 b | 2,0 c | 3,0 b | 1,9 c |        |
| 72 HAA | Conv       | 29,1                            | 2,4   | 1,4   | 0,3   | 0,7   | 6,8 A  |
|        | Nano       | 29,1                            | 1,0   | 1,3   | 0,8   | 0,5   | 6,5 A  |
|        | Média      | 29,1 a                          | 1,7 b | 1,4 b | 0,6 c | 0,6 c |        |
| 96 HAA | Conv       | 14,0                            | 0,8   | 0,5   | 0,1   | 0,4   | 3,2 A  |
|        | Nano       | 14,0                            | 0,5   | 0,3   | 0,5   | 0,5   | 3,2 A  |
|        | Média      | 14,0 a                          | 0,7 b | 0,4 b | 0,3 b | 0,5 b |        |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Não foi encontrada interação entre os fatores para as massas secas de parte aérea, de raízes e total, massas frescas de raízes e total (dados não apresentados). Na Figura 3, são apresentados os dados de porcentagem de controle em pós emergência das plantas de nabiça e massa fresca de parte aérea de plantas, nos quais ocorreu a interação entre os fatores.

**Figura 3.** (A) Porcentagem de controle de plantas em pós-emergência e (B) massa fresca de parte aérea de plantas *Raphanus raphanistrum* (nabiça) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). Fotografias das unidades experimentais representativas de cada dose aos sete dias após a aplicação de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulada.



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Na dose 500 g i.a. ha<sup>-1</sup>, a formulação nanoencapsulada de atrazina proporcionou controle de plantas 45% maior (figura 3 A) e plantas com 36% menos massa fresca de parte aérea (figura 3 B) que a mesma dose de atrazina em formulação

convencional. Assim, as porcentagens de controle e a massa fresca de parte aérea de plantas de nabiça aos sete dias após aplicação de 500 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação nanoencapsulada foram semelhantes ao dos tratamentos com 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina convencional ou nanoencapsulada.

Nas doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina, não houve diferença de eficiência entre as formulações, resultando em controle de plantas e massa fresca de parte aérea semelhantes.

A partir dos dados obtidos para os parâmetros fisiológicos, de massas e de controle de plantas avaliados em nabiça (*R. raphanistrum*) após aplicação de atrazina em casa de vegetação, pode-se atribuir à formulação nanoencapsulada a maior eficiência em relação a formulação convencional na redução do  $F_v/F_m$  em doses intermediárias, o que refletiu na maior redução de massa fresca de parte aérea e no melhor controle de plantas com 500 g i.a. ha<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2 Controle de *Alternanthera tenella* em Casa de Vegetação

Os dados obtidos nas avaliações de eficiência quântica máxima do fotossistema II da segunda espécie de planta daninha estudada em casa de vegetação, a apaga-fogo (*Alternanthera tenella*), estão apresentados na Tabela 3. Assim como *R. raphanistrum*, a interação entre doses e formulações para essa variável ocorreu às oito, 24 e 96 horas após aplicação.

A aplicação da formulação com atrazina nanoencapsulada foi mais eficiente que a formulação convencional em reduzir a razão  $F_v/F_m$  das plantas de apaga-fogo nas doses 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> com oito HAA, sendo ainda esses três tratamentos os que promoveram as menores médias de  $F_v/F_m$  entre os demais. Com a aplicação dessas doses, as reduções na razão  $F_v/F_m$  das plantas foram 45, 56 e 60% em relação à dose zero, sendo 19, 28 e 30% mais eficientes que a formulação convencional, respectivamente.

Com 24 HAA, apenas as doses 500 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação de atrazina nanoencapsulada mantiveram-se mais eficientes que a formulação convencional na redução da razão  $F_v/F_m$  das plantas de apaga-fogo, com 73 e 68% de redução em relação à dose zero, sendo 39 e 25% mais eficientes, respectivamente. Essas mesmas doses também foram as que proporcionaram as maiores reduções dentre as todas as demais.

Na avaliação com 48 HAA, independente da formulação, a redução na atividade do fotossistema II foi semelhante entre todas as doses, diferindo apenas da dose zero, composta por plantas de apaga-fogo que receberam somente aplicação de água. No entanto, quando observado isoladamente, o fator formulação, a aplicação de atrazina nanoencapsulada proporcionou maior redução na razão  $F_v/F_m$  15% maior que a atrazina convencional. Com 72 HAA, as reduções na razão  $F_v/F_m$  das plantas de apaga-fogo foram semelhantes entre as duas formulações, independente da dose. Quando comparadas apenas as doses, as maiores reduções na razão  $F_v/F_m$  ocorreram quando aplicados 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina.

**Tabela 3.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) as oito, 24, 48, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5).

|            |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |          |          |          |          |         |
|------------|-------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Formulação |       | 0                               | 200      | 500      | 1000     | 2000     | Média   |
| 8 HAA      | Conv  | 0,809 aA                        | 0,611 bA | 0,599 bA | 0,583 bA | 0,568 bA | 0,634   |
|            | Nano  | 0,809 aA                        | 0,534 bA | 0,446 cB | 0,354 cB | 0,326 cB | 0,494   |
|            | Média | 0,809                           | 0,573    | 0,523    | 0,469    | 0,447    |         |
| 24 HAA     | Conv  | 0,726 aA                        | 0,38 bA  | 0,477 bA | 0,308 bA | 0,414 bA | 0,461   |
|            | Nano  | 0,726 aA                        | 0,332 bA | 0,199 dB | 0,305 cA | 0,231 dB | 0,359   |
|            | Média | 0,726                           | 0,356    | 0,338    | 0,307    | 0,323    |         |
| 48 HAA     | Conv  | 0,711                           | 0,226    | 0,136    | 0,127    | 0,108    | 0,262 A |
|            | Nano  | 0,711                           | 0,122    | 0,118    | 0,098    | 0,085    | 0,227 B |
|            | Média | 0,711 a                         | 0,174 b  | 0,127 b  | 0,113 b  | 0,097 b  |         |
| 72 HAA     | Conv  | 0,688                           | 0,076    | 0,059    | 0,064    | 0,065    | 0,190 A |
|            | Nano  | 0,688                           | 0,09     | 0,066    | 0,055    | 0,076    | 0,195 A |
|            | Média | 0,688 a                         | 0,083 b  | 0,063 c  | 0,060 c  | 0,071 c  |         |
| 96 HAA     | Conv  | 0,796 aA                        | 0,096 bB | 0,065 bA | 0,033 cA | 0,023 cB | 0,203   |
|            | Nano  | 0,796 aA                        | 0,169 bA | 0,085 cA | 0,042 cA | 0,063 cA | 0,231   |
|            | Média | 0,796                           | 0,133    | 0,075    | 0,038    | 0,043    |         |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Na última avaliação da eficiência quântica máxima do fotossistema II das plantas de apaga-fogo, com 96 HAA, as doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação convencional de atrazina tiveram ação superior à formulação nanoencapsulada na redução da razão  $F_v/F_m$ . A formulação convencional de atrazina foi 9 e 5% mais

eficiente que a nanoformulação nas doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente. A dose 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina da formulação convencional promoveu a maior redução da razão  $F_v/F_m$  entre todos os demais tratamentos, sendo 97% menor que o  $F_v/F_m$  das plantas da dose zero (testemunha).

Para a variável rETR em plantas de apaga-fogo (Tabela 4), a interação entre doses e formulações ocorreu nas avaliações feitas às oito e 24 HAA. Assim como na avaliação da razão  $F_v/F_m$ , com oito HAA a formulação de atrazina nanoencapsulada na dose 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> foi mais eficiente que a convencional; porém é preciso ressaltar que todas as doses das duas formulações apresentaram alta eficiência, com redução do transporte de elétrons entre 92 e 96%.

**Tabela 4.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) as oito, 24, 48 e 72 horas após a aplicação (HAA) de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5).

|        |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |         |        |        |       |
|--------|------------|---------------------------------|---------|---------|--------|--------|-------|
|        | Formulação | 0                               | 200     | 500     | 1000   | 2000   | Média |
| 8 HAA  | Conv       | 31,8 aA                         | 1,9 bA  | 2,1 bA  | 2,0 bA | 2,4 bA | 8,0   |
|        | Nano       | 31,8 aA                         | 2,5 bA  | 2,1 bA  | 1,8 bA | 1,3 bB | 7,9   |
|        | Média      | 31,8                            | 2,2     | 2,1     | 1,9    | 1,9    |       |
| 24 HAA | Conv       | 68,8 aA                         | 19,4 bA | 8,2 cB  | 6,8 cA | 7,8 cA | 22,2  |
|        | Nano       | 68,8 aA                         | 6,8 cB  | 22,6 bA | 3,5 cA | 7,3 cA | 21,8  |
|        | Média      | 68,8                            | 13,1    | 15,4    | 5,2    | 7,6    |       |
| 48 HAA | Conv       | 35,3                            | 2,8     | 1,1     | 1,8    | 1,6    | 8,5 A |
|        | Nano       | 35,3                            | 1,9     | 2,0     | 1,8    | 2,1    | 8,6 A |
|        | Média      | 35,3 a                          | 2,4 b   | 1,6 b   | 1,8 b  | 1,9 b  |       |
| 72 HAA | Conv       | 33,7                            | 0,2     | 3,3     | 2,0    | 6,6    | 9,2 A |
|        | Nano       | 33,7                            | 3,5     | 5,0     | 2,7    | 4,5    | 9,9 A |
|        | Média      | 33,7 a                          | 1,9 b   | 4,2 b   | 2,4 b  | 5,6 b  |       |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Na segunda avaliação, com 24 HAA, a dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação de atrazina nanoencapsulada e 500 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação convencional proporcionaram as maiores reduções na rETR. Na primeira dose, a formulação nanoencapsulada de atrazina se mostrou mais eficiente que a formulação convencional, promovendo 18% a mais de redução na rETR das plantas de apaga-

fogo, e na segunda dose, a formulação convencional foi a mais eficiente, com 21% em relação à nanoencapsulada. Nessa avaliação, foram obtidos valores semelhantes para a rETR das plantas que receberam pulverização das doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> das duas formulações.

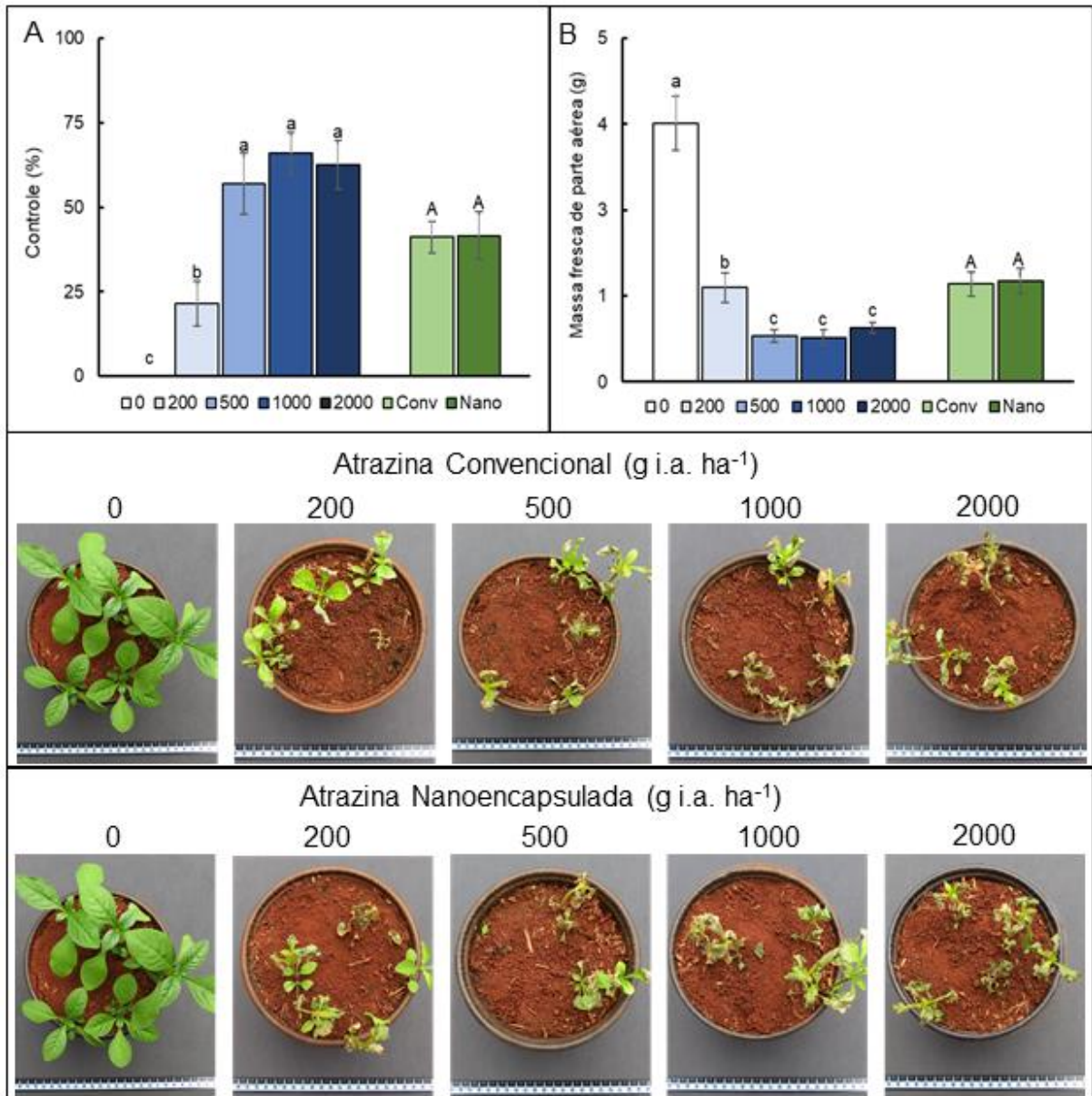
Nas avaliações as 48 e 72 HAA, independente da formulação, todas as doses proporcionaram reduções semelhantes na rETR das plantas de apaga-fogo, diferindo da dose zero, composta por plantas que receberam pulverização de água apenas. Não foi encontrada diferença entre a formulações.

Para essa espécie, não foi possível realizar a avaliação da rETR às 96 HAA, já que os sintomas severos do herbicida inviabilizaram a leitura da fluorescência da clorofila a pelo equipamento em condições de luminosidade natural do ambiente.

Os dados obtidos para as variáveis massa secas de parte aérea, de raízes e total, bem como massa fresca de raízes e massa fresca total não apresentaram interação entre os fatores dose e formulação, por isso não são apresentados. O controle de plantas de apaga-fogo em pós emergência e a massa fresca de parte aérea também não apresentaram interação entre os fatores, porém, estes dados estão apresentados na Figura 4, juntamente com fotografias das unidades experimentais para efeito de visualização e comparação dos resultados.

As maiores médias de controle foram: 57, 63 e 66%, nas doses 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente, independente da formulação utilizada (Figura 4A). A aplicação de atrazina proporcionou controle de 41% quando em formulação convencional e 42% em formulação nanoencapsulada, sendo estatisticamente semelhantes. As reduções de massa fresca nas plantas de apaga-fogo foram semelhantes entre as doses 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina (entre 79 e 84%, independente da formulação), diferindo da dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> (redução de 63%). Por fim, as reduções de massa fresca foram semelhantes entre as duas formulações de atrazina.

**Figura 4.** (A) Porcentagem de controle de plantas em pós-emergência e (B) massa fresca de parte aérea de plantas de *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=5). Fotografias das unidades experimentais representativas de cada dose aos sete dias após a aplicação de atrazina nas formulações convencional e nanoencapsulado.



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Com todos os dados das variáveis dos parâmetros fisiológicos, de massas e de controle de plantas avaliadas em apaga-fogo (*A. tenella*) até os sete dias

após a aplicação das formulações de atrazina, pode-se atribuir maior eficiência da formulação nanoencapsulada na maior e mais rápida redução da razão  $F_v/F_m$  e em alguns casos de maior redução da rETR. No entanto, a maior eficiência da formulação nanoencapsulada sobre os parâmetros fisiológicos avaliados não refletiu em maior controle de plantas, tampouco na redução de massas, gerando efeitos semelhantes à formulação convencional.

#### 4.1.3 Controle de *Raphanus raphanistrum* no Campo

Na Tabela 5, são apresentados os valores da razão  $F_v/F_m$  encontrados nas medidas realizadas nas plantas de nabiça coletadas no campo após aplicação dos tratamentos. A interação entre os fatores dose e formulação ocorreu em todas as avaliações. Nas duas primeiras avaliações, a atrazina nanoencapsulada se mostrou mais eficiente que a formulação convencional em todas doses de herbicida aplicadas.

As doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação de atrazina nanoencapsulada foram respectivamente 38, 59 e 28% mais eficientes que as respectivas doses da formulação convencional em reduzir a razão  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça com 24 HAA. A maior dose da formulação nanoencapsulada (2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>) proporcionou a maior redução entre todas as demais, e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da atrazina nanoencapsulada promoveu redução semelhante a 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação convencional.

Na segunda avaliação, todas as doses da formulação de atrazina nanoencapsulada se mantiveram mais eficientes, com 44, 35 e 36% de ganho sobre a formulação convencional nas doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Nessa avaliação, todas as doses da formulação nanoencapsulada reduziram em mais de 50% a atividade do fotossistema II das plantas de nabiça, e novamente a maior redução foi promovida pela dose 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de ingrediente ativo nanoencapsulado. Independente da formulação, conforme o aumento de dose maior foi a redução dos valores de  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça.

Com 96 HAA e sete dias após aplicação (DAA), apenas a dose de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação de atrazina nanoencapsulada continuou mais eficiente que formulação convencional, com 35 e 41% de ganho, respectivamente. Cabe destacar que, na avaliação com 96 HAA, o  $F_v/F_m$  das plantas de nabiça que receberam

aplicação de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação convencional foi semelhante ao das plantas da dose zero, considerada a testemunha.

**Tabela 5.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

| Formulação |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |          |          |          | Média |
|------------|-------|---------------------------------|----------|----------|----------|-------|
|            |       | 0                               | 200      | 1000     | 2000     |       |
| 24 HAA     | Conv  | 0,810 aA                        | 0,671 bA | 0,721 bA | 0,394 cA | 0,649 |
|            | Nano  | 0,810 aA                        | 0,446 bB | 0,241 cB | 0,172 dB | 0,417 |
|            | Média | 0,810                           | 0,559    | 0,481    | 0,283    |       |
| 48 HAA     | Conv  | 0,818 aA                        | 0,733 bA | 0,580 cA | 0,525 dA | 0,665 |
|            | Nano  | 0,818 aA                        | 0,377 bB | 0,295 cB | 0,230 dB | 0,430 |
|            | Média | 0,818                           | 0,557    | 0,438    | 0,378    |       |
| 96 HAA     | Conv  | 0,689 aA                        | 0,681 aA | 0,359 bA | 0,302 bA | 0,508 |
|            | Nano  | 0,689 aA                        | 0,444 bB | 0,346 bA | 0,298 bA | 0,444 |
|            | Média | 0,689                           | 0,563    | 0,353    | 0,3      |       |
| 7 DAA      | Conv  | 0,789 aA                        | 0,517 bA | 0,220 cA | 0,014 dA | 0,385 |
|            | Nano  | 0,789 aA                        | 0,190 bB | 0,163 bA | 0,039 cA | 0,295 |
|            | Média | 0,789                           | 0,354    | 0,192    | 0,027    |       |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Já para a rETR, os dados obtidos nas avaliações das plantas de nabiça indicaram a interação entre os fatores estudados apenas na avaliação com sete DAA (Tabela 6). Com 24 e 96 HAA, a rETR nas plantas de nabiça foi menor quando as mesmas receberam a aplicação da formulação nanoencapsulada de atrazina. Dentre as doses aplicadas no experimento a campo, os menores valores para a rETR das plantas de nabiça ocorreram com 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina as 24, 48 e 96 HAA, independente da formulação.

Aos sete DAA, a formulação nanoencapsulada de atrazina se mostrou mais eficiente que a convencional apenas na dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup>, proporcionando uma redução 45% maior na rETR das plantas de nabiça. Já para as doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> ocorreu o inverso, de forma que a formulação convencional de atrazina se mostrou mais eficiente que a nanoencapsulada.

**Tabela 6.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Raphanus raphanistrum* (nabiça) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

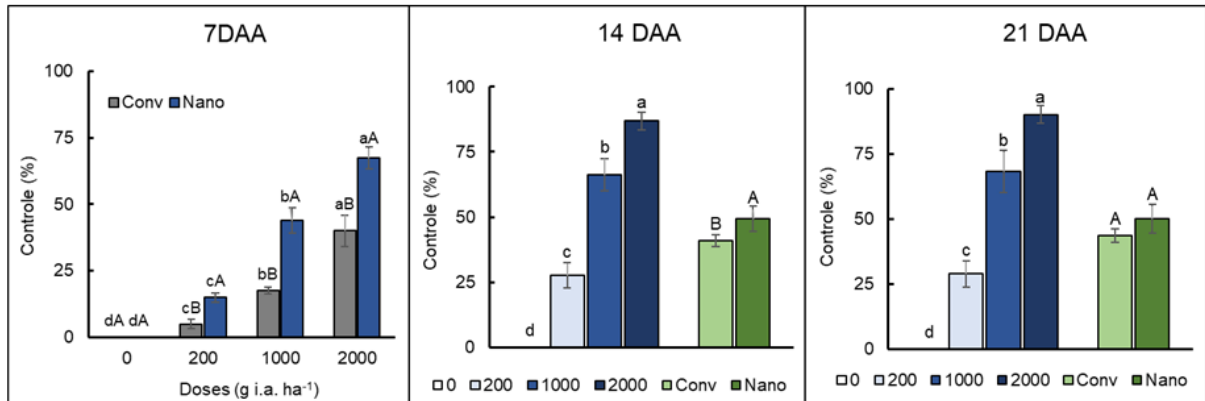
| Formulação |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |        |        | Média  |
|------------|-------|---------------------------------|---------|--------|--------|--------|
|            |       | 0                               | 200     | 1000   | 2000   |        |
| 24 HAA     | Conv  | 69,8                            | 15,8    | 10,7   | 5,7    | 25,5 A |
|            | Nano  | 69,8                            | 6,7     | 2,3    | 4,2    | 20,8 B |
|            | Média | 69,8 a                          | 11,3 b  | 6,5 c  | 5,0 c  |        |
| 48 HAA     | Conv  | 41,9                            | 19,1    | 5,1    | 5,0    | 17,8 A |
|            | Nano  | 41,9                            | 5,5     | 2,3    | 2,5    | 13,1 A |
|            | Média | 41,9 a                          | 12,3 b  | 3,7 c  | 3,8 c  |        |
| 96 HAA     | Conv  | 19,3                            | 8,7     | 3,7    | 2,5    | 8,6 A  |
|            | Nano  | 19,3                            | 5,1     | 3,5    | 1,1    | 7,3 B  |
|            | Média | 19,3 a                          | 6,9 b   | 3,6 c  | 1,8 d  |        |
| 7 DAA      | Conv  | 19,9 aA                         | 12,1 bA | 0,2 cB | 0,0 cB | 8,1    |
|            | Nano  | 19,9 aA                         | 3,2 bB  | 4,4 bA | 3 bA   | 7,6    |
|            | Média | 19,9                            | 7,65    | 2,3    | 1,5    |        |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Os dados de controle em pós-emergência de nabiça no campo mostraram que a interação entre os fatores dose e formulação ocorreu apenas aos sete DAA (Figura 5), com maiores médias de controle proporcionadas pela atrazina nanoencapsulada em todas as doses aplicadas. Para as doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, os controles proporcionados pela aplicação de atrazina em formulação nanoencapsulada foram, respectivamente, 10, 26 e 28% superiores aos da formulação convencional nas respectivas doses.

Aos 14 DAA e 21 DAA, independente da formulação aplicada, a maior média de controle das plantas de nabiça foi obtida com a aplicação da dose de 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina. Aos 14 DAA, a formulação nanoencapsulada promoveu maior controle, independente da dose, enquanto que, aos 21 DAA, o controle proporcionado pelas duas formulações se igualou.

**Figura 5.** Médias para o controle em pós-emergência de plantas de nabiça (*Raphanus raphanistrum*) aos sete, 14 e 21 dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4).



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

#### 4.1.4 Controle de *Glycine max* no Campo

A segunda espécie de planta daninha avaliada no campo foi a soja (*Glycine max*) voluntária, ou soja guaxa. Essas plantas de soja ocorrem nas lavouras de forma comum e indesejada durante o período de segunda safra, devido à germinação de sementes perdidas durante a deiscência natural das vagens ou por falhas na colheita durante a safra de verão (PETTER et al., 2015).

Os dados obtidos para a eficiência quântica máxima do fotossistema II dessas plantas estão apresentados na Tabela 7. Para essa variável, a interação entre os fatores dose e formulação ocorreu em todas as avaliações.

Na primeira avaliação, com 24 HAA, a formulação de atrazina nanoencapsulada foi mais eficiente que a formulação convencional nas doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, com 19% e 35% a mais de redução na razão  $F_v/F_m$ , respectivamente. Nessa primeira avaliação, cabe ainda destacar que a aplicação de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada promoveu redução semelhante nas médias de  $F_v/F_m$  das plantas de soja voluntária que receberam 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da formulação convencional.

Com 48 HAA, as doses de 200 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da atrazina nanoencapsulada foram mais eficientes que a formulação convencional (35 e 13%,

respectivamente). Na dose de 2000 g i.a ha<sup>-1</sup>, a formulação convencional de atrazina foi 9% mais eficiente que a formulação nanoencapsulada.

Na avaliação realizada às 96 HAA, todas as doses de atrazina nanoencapsulada foram mais eficientes que a formulação convencional na redução da razão  $F_v/F_m$ . As reduções proporcionadas pelas doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da atrazina nanoencapsulada foram 16, 21 e 10% superiores, respectivamente, que as induzidas pela formulação convencional.

**Tabela 7.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas de *Glycine max* (soja voluntária) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

|            |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |          |          |          |       |
|------------|-------|---------------------------------|----------|----------|----------|-------|
| Formulação |       | 0                               | 200      | 1000     | 2000     | Média |
| 24 HAA     | Conv  | 0,803 aA                        | 0,505 bA | 0,379 bA | 0,465 bA | 0,538 |
|            | Nano  | 0,803 aA                        | 0,352 bB | 0,285 bA | 0,186 cB | 0,407 |
|            | Média | 0,803                           | 0,429    | 0,332    | 0,326    |       |
| 48 HAA     | Conv  | 0,763 aA                        | 0,592 bA | 0,258 cA | 0,152 dB | 0,441 |
|            | Nano  | 0,763 aA                        | 0,331 bB | 0,192 cB | 0,220 cA | 0,377 |
|            | Média | 0,763                           | 0,462    | 0,225    | 0,186    |       |
| 96 HAA     | Conv  | 0,646 aA                        | 0,362 bA | 0,226 cA | 0,182 cA | 0,354 |
|            | Nano  | 0,646 aA                        | 0,260 bB | 0,089 cB | 0,119 cB | 0,279 |
|            | Média | 0,646                           | 0,311    | 0,158    | 0,151    |       |
| 7 DAA      | Conv  | 0,606 aA                        | 0,412 bA | 0,057 cA | 0,006 dA | 0,270 |
|            | Nano  | 0,606 aA                        | 0,047 bB | 0,009 cB | 0 cA     | 0,166 |
|            | Média | 0,606                           | 0,230    | 0,033    | 0,003    |       |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Aos sete DAA, a diferença entre eficiência das formulações ocorreu nas doses de 200 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup>. Na primeira dose, a redução na razão  $F_v/F_m$  das plantas de soja proporcionada pela formulação de atrazina nanoencapsulada chegou a 92%, enquanto que para a formulação convencional a redução foi de apenas 32%. Na segunda dose, as duas formulações de atrazina promoveram altas reduções na razão  $F_v/F_m$ , 99 e 91% para as formulações nanoencapsulada e convencional, respectivamente.

Para a variável rETR das plantas de soja voluntária (Tabela 8), a interação entre dose e formulação ocorreu apenas às 24 HAA, quando a atrazina nanoencapsulada se mostrou mais eficiente que a formulação convencional nas doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>. A redução de rETR nas plantas de soja voluntária foi 18% maior na primeira dose e 6% maior na segunda para a formulação nanoencapsulada. Com 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina, em apenas 24 HAA, as duas formulações foram capazes de quase zerar o transporte de elétrons do fotossistema II das plantas de soja voluntária, com 93% (convencional) e 99% (nanoencapsulada) de redução em relação às plantas da dose zero.

Nas demais avaliações, independentemente da dose, as duas formulações de atrazina promoveram valores semelhantes para a rETR das plantas de soja voluntária. Entre as doses, independentemente da formulação, a aplicação de 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina proporcionaram valores semelhantes, sendo menores que os da dose de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup>.

**Tabela 8.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rETR) em plantas de *Glycine max* (soja voluntária) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

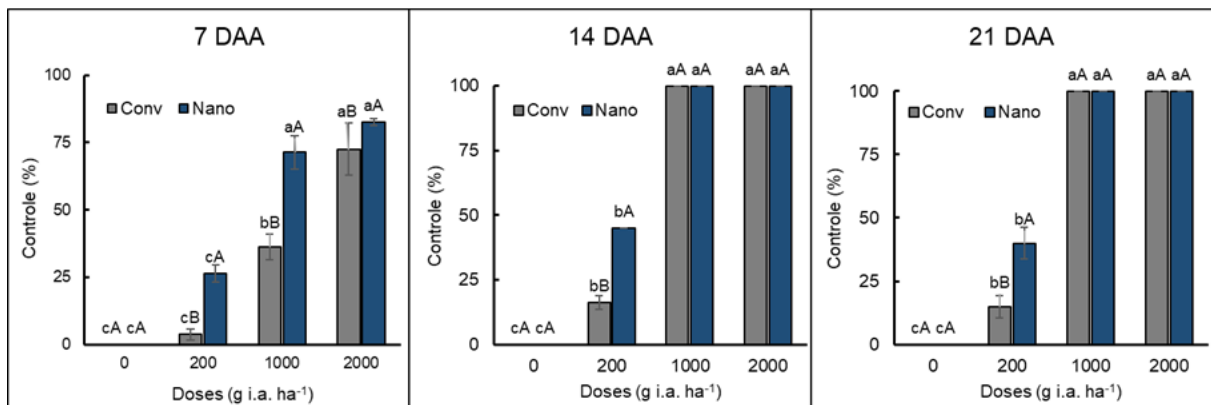
|        |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |        |        |        |
|--------|------------|---------------------------------|---------|--------|--------|--------|
|        | Formulação | 0                               | 200     | 1000   | 2000   | Média  |
| 24 HAA | Conv       | 61,4 aA                         | 15,4 bA | 5,1 cA | 4,6 cA | 21,6   |
|        | Nano       | 61,4 aA                         | 4,6 bB  | 4,4 bA | 0,8 cB | 17,8   |
|        | Média      | 61,4                            | 10,0    | 4,8    | 2,7    |        |
| 48 HAA | Conv       | 41,9                            | 10,0    | 2,0    | 0,2    | 13,5 A |
|        | Nano       | 41,9                            | 3,8     | 0,2    | 0,1    | 11,5 A |
|        | Média      | 41,9 a                          | 6,9 b   | 1,1 c  | 0,2 c  |        |
| 96 HAA | Conv       | 17,2                            | 2,3     | 1,0    | 0,3    | 5,2 A  |
|        | Nano       | 17,2                            | 3,2     | 1,3    | 0,6    | 5,6 A  |
|        | Média      | 17,2 a                          | 2,8 b   | 1,2 c  | 0,5 c  |        |
| 7 DAA  | Conv       | 23,6                            | 3,4     | 0,1    | 0,2    | 6,8 A  |
|        | Nano       | 23,6                            | 3,0     | 0,0    | 2,0    | 7,2 A  |
|        | Média      | 23,6 a                          | 3,2 b   | 0,1 c  | 1,1 c  |        |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Para o controle em pós-emergência de soja voluntária, a interação entre formulação e dose ocorreu em todas as avaliações realizadas. Aos sete DAA (Figura 6), todas as doses da formulação de atrazina nanoencapsulada promoveram médias de controle superiores à formulação convencional (aumento de 22, 35 e 10% nas doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente).

Aos 14 e 21 DAA, o controle das plantas de soja proporcionado pelas doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> foi igual entre as duas formulações, chegando a 100%. A diferença entre eficiência de formulações ocorreu na dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup>, na qual a formulação de atrazina nanoencapsulada foi 29% mais eficiente que a formulação convencional aos 14 DAA e 25% mais eficiente aos 21 DAA.

**Figura 6.** Médias para o controle em pós-emergência de plantas de soja (*Glycine max*) aos sete, 14 e 21 dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4).



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

## 4.2. CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PRÉ-EMERGÊNCIA

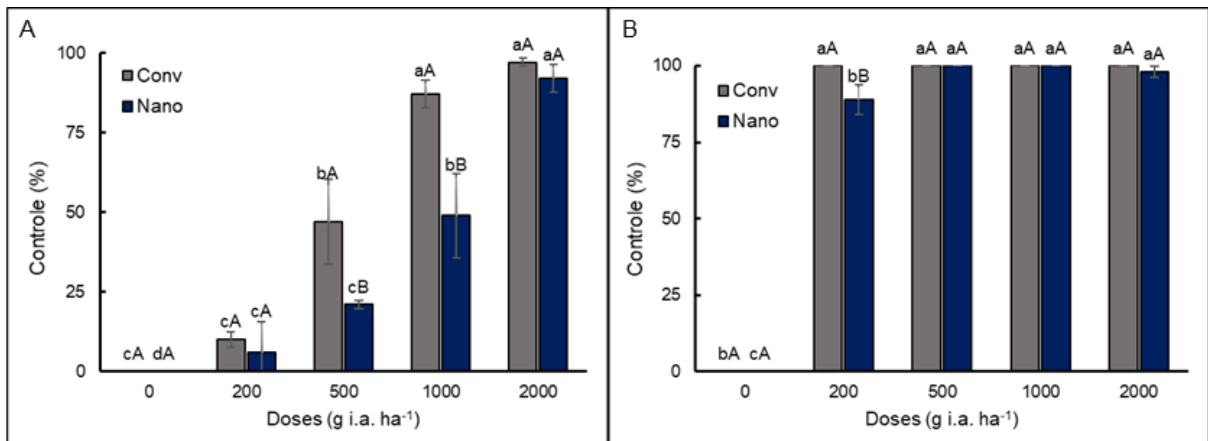
### 4.2.1. Controle em Casa de Vegetação

Os dados obtidos para o controle em pré-emergência das duas espécies de plantas daninhas estudadas no presente trabalho em casa de vegetação apresentaram a interação entre os fatores dose e formulação (Figura 3).

As doses intermediárias 500 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina em formulação nanoencapsulada tiveram eficiência inferior à formulação convencional no controle de plantas de nabiça (*R. raphanistrum*), proporcionando um controle 26 e 38% menor, respectivamente. Nas doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, os controles proporcionados pelas duas formulações foram semelhantes (Figura 3 A).

As plantas de apaga-fogo (*A. tenella*) demonstraram grande sensibilidade à atrazina quando aplicada em pré-emergência, independente da formulação (Figura 3B). Na menor dose aplicada de herbicida, 200 g i.a. ha<sup>-1</sup>, o controle de plantas chegou a 100% quando utilizada a formulação convencional, sendo 11% superior à formulação nanoencapsulada. Nas demais doses, o controle foi semelhante entre doses e formulações, estando sempre próximos a 100%.

**Figura 7.** Porcentagem de controle em pré-emergência de (A) nabiça (*Raphanus raphanistrum*) e (B) apaga-fogo (*Alternanthera tenella*) aos sete dias após aplicação de atrazina, em casa de vegetação, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> em casa de vegetação. (n=5).



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

#### 4.2.2. Controle em Campo

No campo, a avaliação de controle de plantas daninhas se deu pela porcentagem de ocupação das mesmas nos quadros de avaliação dentro de cada

parcela. A interação entre dose e formulação ocorreu apenas na avaliação com 28 DAA.

Aos 14 DAA, independente de formulação, a dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> não promoveu controle de plantas daninhas, tendo uma área ocupada semelhante à dose zero (testemunha sem aplicação de herbicidas), enquanto que as doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> apresentaram controles semelhantes, e foram diferentes da testemunha.

Na segunda avaliação, com 28 DAA, a dose de 1000 g i.a ha<sup>-1</sup> de atrazina em formulação convencional foi 56% mais eficiente que a atrazina nanoencapsulada em mesma dose. Ainda, os mesmos 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina convencional proporcionaram controle semelhante a 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> da mesma formulação, enquanto 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina em formulação nanoencapsulada não promoveu controle significativo de plantas daninhas, tendo porcentagem de área ocupada por plantas daninhas semelhantes ao da testemunha.

Na última avaliação, aos 46 DAA, o maior controle de plantas daninhas foi proporcionado pela dose 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, independente da formulação, com redução de 79% da área ocupada por plantas daninhas. O controle proporcionado pelas doses 200 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> foram semelhantes, reduzindo em 44 e 62% a área ocupada por plantas daninhas, respectivamente, em relação à testemunha.

**Tabela 9.** Área ocupada por plantas daninhas (%) aos 14, 28 e 46 dias após a aplicação (HAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

|        |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |         |         |        |
|--------|------------|---------------------------------|---------|---------|---------|--------|
|        | Formulação | 0                               | 200     | 1000    | 2000    | Média  |
| 14 DAA | Conv       | 5,5                             | 5,5     | 1,0     | 0,3     | 3,1 B  |
|        | Nano       | 5,5                             | 4,8     | 5,3     | 2,0     | 4,4 A  |
|        | Média      | 5,5 a                           | 5,2 a   | 3,2 b   | 1,2 b   |        |
| 28 DAA | Conv       | 26,0 aA                         | 17,3 aA | 5,3 bB  | 4,0 bA  | 13,2   |
|        | Nano       | 26,0 aA                         | 14,5 bA | 19,8 aA | 10,5 bA | 17,7   |
|        | Média      | 26,0                            | 15,9    | 12,6    | 7,3     |        |
| 46 DAA | Conv       | 52,8                            | 33,5    | 11,3    | 4,3     | 25,5 A |
|        | Nano       | 52,8                            | 25,3    | 28,8    | 18,0    | 31,2 A |
|        | Média      | 52,8 a                          | 29,4 b  | 20,1 b  | 11,2 c  |        |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

#### 4.3. SELETIVIDADE DO MILHO

Com base nos resultados de Oliveira et al. (2015b), não se julgou necessário a repetição do experimento para avaliação da seletividade das plantas de milho à atrazina nanoencapsulada em ambiente de casa de vegetação, visto que os resultados encontrados pelos autores foi apenas do efeito transitório de inibição do fotossistema II, mesmo com a maior dose utilizada no presente trabalho (2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>).

Nas duas primeiras avaliações da eficiência quântica máxima do fotossistema II das plantas de milho em campo, ocorreu a interação entre os fatores dose e formulação. Com 24 HAA de atrazina em formulação convencional não foram constatadas reduções na atividade do fotossistema II das plantas de milho em nenhuma das doses avaliadas. Porém, quando aplicada a atrazina em formulação nanoencapsulada, ocorreram reduções de 5, 10 e 28% no  $F_v/F_m$  das plantas tratadas com as doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente, em relação às plantas da dose zero.

Na segunda avaliação, às 48 HAA, as plantas de milho que receberam a aplicação da formulação de atrazina nanoencapsulada nas doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> ainda apresentavam redução na razão  $F_v/F_m$ , de 4, 4 e 18%, respectivamente, quando comparadas às plantas da dose zero. Contudo, essas reduções foram menores do que as observadas anteriormente, e apenas na dose de 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> o  $F_v/F_m$  das plantas tratadas com formulação nanoencapsulada diferiu da formulação convencional.

A partir de 96 HAA, foi possível observar que as plantas de milho, independente da dose e formulação aplicadas, apresentaram valores da razão  $F_v/F_m$  iguais aos das plantas não foram tratadas com atrazina. A recuperação da eficiência quântica máxima do fotossistema II das plantas de milho pode indicar que as reduções causadas pela atrazina nanoencapsulada ocorreram de maneira transitória.

Na avaliação com 7 e 30 DAA, o  $F_v/F_m$  das plantas de milho tratadas com atrazina em todas as doses e formulações apresentavam-se semelhantes às plantas da testemunha.

**Tabela 10.** Eficiência quântica máxima do fotossistema II ( $F_v/F_m$ ) em plantas de *Zea mays* (milho) as 24, 48 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

|            |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |          |          |          |         |
|------------|-------|---------------------------------|----------|----------|----------|---------|
| Formulação |       | 0                               | 200      | 1000     | 2000     | Média   |
| 24 HAA     | Conv  | 0,768 aA                        | 0,771 aA | 0,749 aA | 0,735 aA | 0,756   |
|            | Nano  | 0,768 aA                        | 0,730 bB | 0,695 bB | 0,554 cB | 0,687   |
|            | Média | 0,768                           | 0,751    | 0,722    | 0,645    |         |
| 48 HAA     | Conv  | 0,792 aA                        | 0,766 aA | 0,775 aA | 0,750 aA | 0,771   |
|            | Nano  | 0,792 aA                        | 0,758 bA | 0,758 bA | 0,651 cB | 0,740   |
|            | Média | 0,792                           | 0,762    | 0,767    | 0,701    |         |
| 96 HAA     | Conv  | 0,760                           | 0,756    | 0,765    | 0,745    | 0,757 A |
|            | Nano  | 0,760                           | 0,766    | 0,774    | 0,751    | 0,763 A |
|            | Média | 0,76 a                          | 0,761 a  | 0,770 a  | 0,748 a  |         |
| 7 DAA      | Conv  | 0,763                           | 0,739    | 0,779    | 0,745    | 0,757 A |
|            | Nano  | 0,763                           | 0,765    | 0,759    | 0,763    | 0,763 A |
|            | Média | 0,763 a                         | 0,752 a  | 0,769 a  | 0,754 a  |         |
| 30 DAA     | Conv  | 0,774                           | 0,780    | 0,779    | 0,78     | 0,778 A |
|            | Nano  | 0,774                           | 0,778    | 0,777    | 0,769    | 0,775 A |
|            | Média | 0,774 a                         | 0,779 a  | 0,778 a  | 0,775 a  |         |

Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Para a variável rETR das plantas de milho (Tabela 11), os dados obtidos durante as avaliações às 24, 48 e 96 HAA e sete DAA repetiram o comportamento dos dados obtidos para a razão  $F_v/F_m$ . Tanto na primeira quanto na segunda avaliação, as plantas de milho tratadas com atrazina nanoencapsulada apresentaram reduções no transporte de elétrons do fotossistema II em comparação às plantas da dose zero. As reduções foram de 42, 62 e 89% na primeira avaliação e 33, 31 e 87% na segunda, respectivamente, para as doses 200, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada.

Às 96 HAA, independente da formulação, a dose de 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> levou à menor rETR das plantas de milho. Aos 7 DAA, não houve diferença entre doses nem entre formulações, restabelecendo assim valores de rETR semelhantes entre os tratamentos e a testemunha.

**Tabela 11.** Taxa relativa de transporte de elétrons (rERT) em plantas de *Zea mays* (milho) as 24, 72 e 96 horas após a aplicação (HAA) e sete dias após aplicação (DAA) de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

|            |       | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |         |         |        |
|------------|-------|---------------------------------|---------|---------|---------|--------|
| Formulação |       | 0                               | 200     | 1000    | 2000    | Média  |
| 24 HAA     | Conv  | 67,6 aA                         | 60,6 aA | 60,1 aA | 51,5 aA | 60,0   |
|            | Nano  | 67,6 aA                         | 39,4 bB | 25,7 cB | 7,5 dB  | 35,1   |
|            | Média | 67,6                            | 50,0    | 42,9    | 29,5    |        |
| 48 HAA     | Conv  | 45,7 aA                         | 40,6 aA | 46,9 aA | 36,5 aA | 42,4   |
|            | Nano  | 45,7 aA                         | 30,8 bB | 31,4 bB | 5,8 cB  | 28,4   |
|            | Média | 45,7                            | 35,7    | 39,2    | 21,2    |        |
| 96 HAA     | Conv  | 35,5                            | 40,0    | 38,5    | 31,3    | 36,3 A |
|            | Nano  | 35,5                            | 40,6    | 37,7    | 31,2    | 36,3 A |
|            | Média | 35,5 a                          | 40,3 a  | 38,1 a  | 31,3 b  |        |
| 7 DAA      | Conv  | 28,1                            | 21,0    | 32,2    | 29,3    | 27,7 A |
|            | Nano  | 28,1                            | 28,1    | 26,8    | 28,5    | 27,9 A |
|            | Média | 28,1 a                          | 24,6 a  | 29,5 a  | 28,9 a  |        |

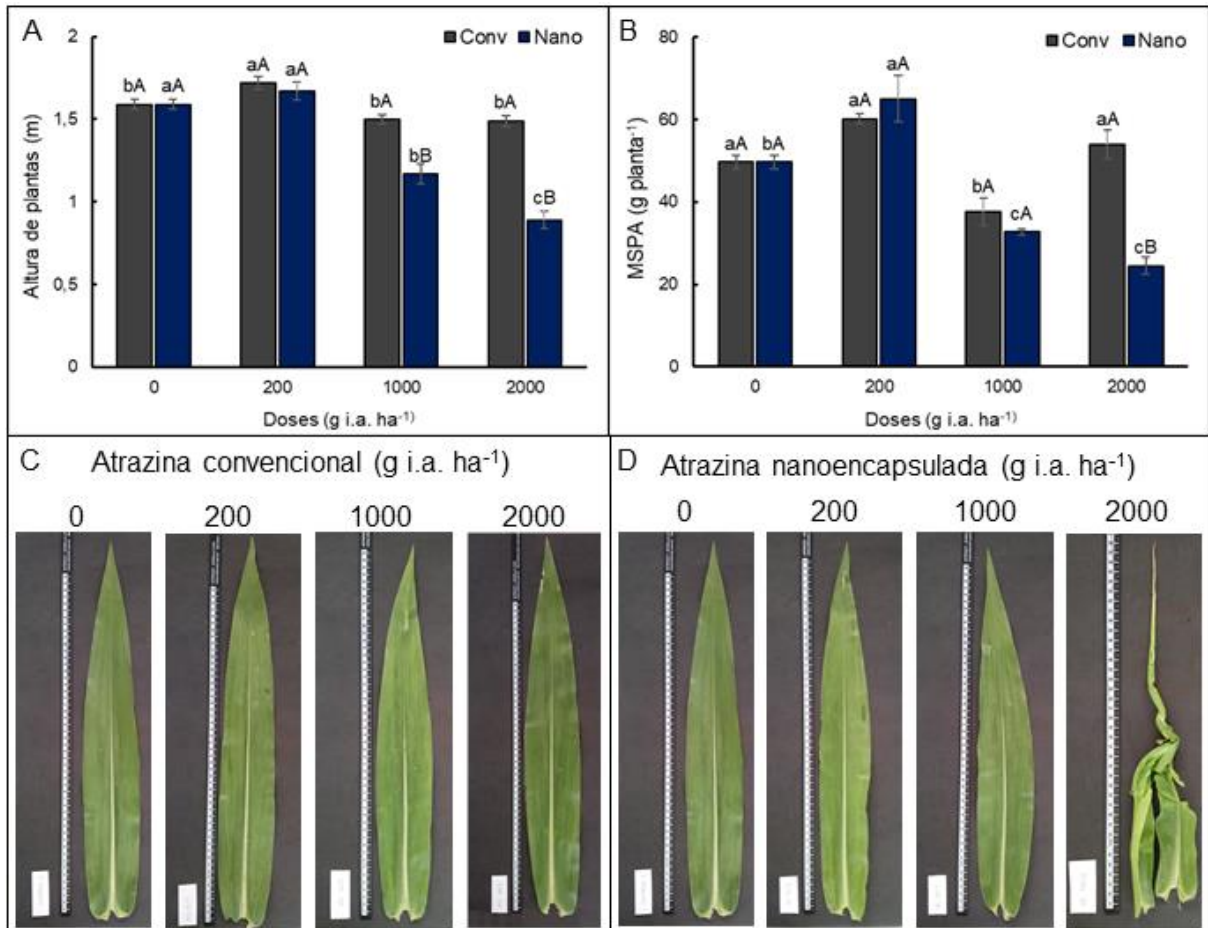
Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor

Os dados obtidos para a rETR nas plantas de milho corroboram os dados da razão  $F_v/F_m$ , demonstrando que a redução da atividade do fotossistema II das plantas de milho tratadas com atrazina nanoencapsulada é transitória.

Porém, mesmo com a constatação de que a atividade do fotossistema II das plantas de milho foi reestabelecida, a aplicação das formulações de atrazina nanoencapsulada nas maiores doses influenciaram negativamente os parâmetros de crescimento das plantas de milho (Figura 8).

A aplicação de atrazina em formulação convencional nas doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> não alterou a altura de plantas de milho, enquanto que 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> promoveu pequeno acréscimo nesse parâmetro em comparação à dose zero (Figura 8A). Já para a aplicação da formulação nanoencapsulada de atrazina, apenas a dose de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> não promoveu alteração na altura das plantas de milho, enquanto que a aplicação das doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> resultaram em plantas 30 e 70 cm menores, respectivamente, que as plantas que não receberam aplicação de herbicida, e 30 cm e 60 cm menores que as plantas das mesmas doses tratadas com atrazina convencional.

**Figura 8.** (A) Altura de plantas, (B) massa seca de parte aérea (MSPA) de plantas de milho aproximadamente 45 dias após a aplicação do herbicida atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> (n=4). Fotografias das folhas de milho representativas das unidades experimentais que receberam aplicação do herbicida atrazina em formulação (C) convencional e (D) nanoencapsulada.



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

Para a variável massa seca de parte aérea, apenas a aplicação de atrazina em formulação convencional na dose 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> resultou em redução de massa de seca de parte de plantas de milho comparada com a dose zero (Figura 8B). Já com a aplicação da formulação de atrazina nanoencapsulada, na dose de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> ocorreu o acréscimo de massa seca de plantas, enquanto que a aplicação das doses 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> resultaram em reduções de 13 e 25 g planta<sup>-1</sup> respectivamente, em comparação com a dose zero. A aplicação de 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de

atrazina nanoencapsulada resultou ainda na redução de 29,4 g planta<sup>-1</sup> em relação as plantas tratadas com a mesma dose de atrazina convencional.

Nas figuras 8C e 8D são apresentadas fotografias de folhas das plantas de milho representativas das unidades experimentais. As plantas que receberam aplicação 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada, além da redução de porte e de massa seca, também apresentaram enrolamento das folhas e menor fechamento de entrelinhas. Esses sintomas de epinastia não foram observados em plantas de milho tratadas com a formulação convencional de atrazina.

A partir dessas observações de injúrias nas plantas de milho, procedeu-se com a coleta de material vegetal para a análise dos parâmetros indicadores de estresse oxidativo em plantas (Tabela 12).

O primeiro marcador de estresse oxidativo em plantas avaliado foi o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Não houve interação para o conteúdo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas folhas das plantas de milho, apresentando-se semelhantes entre as duas formulações. Na comparação entre doses, o menor conteúdo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi encontrado em folhas de plantas tratadas com 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, em relação aos demais grupos, sendo 25% menor que a dose zero. Nas raízes das plantas de milho, a interação entre dose e formulação foi significativa para o conteúdo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nas doses 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>, os níveis radiciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram menores nas plantas tratadas com a formulação convencional em relação às que receberam a atrazina nanoencapsulada (28% menor na dose 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> e 39% menor na dose 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>).

Também ocorreu interação entre os fatores na quantificação de peroxidação lipídica nas folhas das plantas de milho. O menor conteúdo de malondialdeído (MDA) foi encontrado nas folhas das plantas tratadas com 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada, sendo 38% menor que a dose zero e 34% menor que o conteúdo encontrado nas folhas das plantas tratadas com a mesma dose em formulação convencional. O segundo menor conteúdo de MDA em folhas de plantas de milho foi encontrado naquelas que receberam a aplicação de 2000 g i.a. de atrazina nanoencapsulada, apresentando conteúdo 18% menor que dose zero e 31% menor que a mesma dose em formulação convencional.

No entanto, na dose de 200 g i.a. ha<sup>-1</sup>, as plantas tratadas com a atrazina convencional foram as que apresentaram menor conteúdo de MDA em suas folhas, 26% menor que as plantas tratadas a atrazina nanoencapsulada. Cabe ainda destacar que o conteúdo de MDA encontrado nas folhas das plantas de milho tratadas

com 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada foi semelhante a conteúdo encontrado nas plantas tratadas com 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina convencional, sendo essas duas médias as maiores entre todos os tratamentos.

Já nas raízes das plantas de milho, a análise estatística mostrou que não ocorreu interação entre dose e formulação, sendo o conteúdo de MDA semelhante para as duas formulações. As raízes das plantas da testemunha apresentaram maior conteúdo de MDA do que as demais plantas que receberam aplicação dos herbicidas.

**Tabela 12.** Médias obtidas para os parâmetros de estresse oxidativo em plantas de *Zea mays* (milho) aos 45 dias após aplicação de atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).

|   |            | Dose (g i.a. ha <sup>-1</sup> ) |         |         |         |        |
|---|------------|---------------------------------|---------|---------|---------|--------|
|   | Formulação | 0                               | 200     | 1000    | 2000    | Média  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (nmol/g)<br>Folha | Conv       | 3333                            | 3200    | 3004    | 3297    | 3209 A |
|   | Nano       | 3333                            | 3238    | 2688    | 2980    | 3060 A |
|   | Média      | 3333 a                          | 3219 a  | 2846 b  | 3139 a  |        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (nmol/g)<br>Raiz  | Conv       | 469 aA                          | 238 bB  | 301 bA  | 254 bB  | 316    |
|   | Nano       | 469 aA                          | 331 bA  | 262 bA  | 417 aA  | 370    |
|   | Média      | 469                             | 284     | 282     | 336     |        |
| Peroxidação<br>lipídica (nmol<br>MDA/g) Folha   | Conv       | 57,6 bA                         | 55,8 bB | 54,1 bA | 68,5 aA | 59,0   |
|   | Nano       | 57,6 bA                         | 75,2 aA | 35,7 dB | 47,3 cB | 54,0   |
|   | Média      | 57,6                            | 65,5    | 44,9    | 57,9    |        |
| Peroxidação<br>lipídica (nmol<br>MDA/g) Raiz    | Conv       | 20,3                            | 13,4    | 6,6     | 8,7     | 12,3 A |
|   | Nano       | 20,3                            | 6,6     | 4,7     | 12,3    | 11,0 A |
|   | Média      | 20,3 a                          | 10,0 b  | 5,7 b   | 10,5 b  |        |
| Dienos<br>conjugados<br>(umol/g) Folhas         | Conv       | 6,00                            | 5,17    | 7,32    | 10,05   | 7,27   |
|   | Nano       | 6,00                            | 7,78    | 9,76    | *       |        |
|   | Média      | 6,00                            | 6,48    | 8,54    |         |        |
| Dienos<br>conjugados<br>(umol/g) Raiz           | Conv       | 2,14                            | 1,65    | 0,89    | 1,54    | 1,56 A |
|   | Nano       | 2,14                            | 1,47    | 0,82    | 1,74    | 1,54 A |
|   | Média      | 2,14 a                          | 1,56 b  | 0,86 c  | 1,64 b  |        |

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: via de sinalização de estresse oxidativo. MDA: subproduto gerado após a peroxidação lipídica. Dienos conjugados: hidroperóxidos formados a partir do superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Letras minúsculas iguais na mesma linha representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais na mesma coluna representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott (p<0,05). \* Não foi possível quantificar. **Fonte:** o próprio autor.

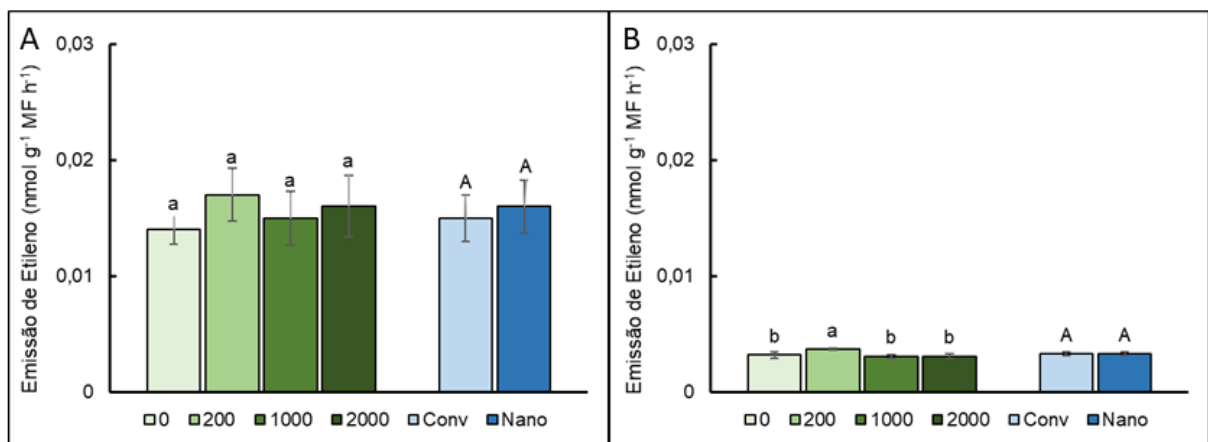
No processo de quantificação do conteúdo de dienos conjugados (outro indicador de peroxidação lipídica) em folhas de plantas milho, foi possível

observar que as amostras das plantas tratadas com 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada ainda apresentavam grande quantidade desses compostos, mesmo aos 45 dias após aplicação, o que levou à saturação da absorvância durante as leituras no espectrofotômetro e impediu os cálculos de quantificação. Dessa forma, as médias não puderam ser comparadas estatisticamente, mas é possível observar nas demais doses a tendência do aumento do conteúdo de dienos conjugados nas folhas das plantas de milho que receberam aplicação de atrazina nanoencapsulada.

Na quantificação do conteúdo de dienos conjugados das raízes das plantas de milho não ocorreu o problema anterior, de modo que a quantidade do composto esteve em menor quantidade nessa região da planta. Não foi encontrada interação entre os fatores, sendo os conteúdos de dienos conjugados encontrados nas raízes de milho idênticos entre as duas formulações. A aplicação de 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina proporcionou o menor conteúdo de dienos conjugados nas raízes das plantas de milho (57% menor que a dose zero), enquanto que 200 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> apresentaram conteúdos semelhantes, aproximadamente 22% menor que a dose zero.

Na Figura 9 são apresentadas as médias para a quantidade de etileno emitida pelas plantas de milho e pelo solo onde as mesmas foram cultivadas.

**Figura 9.** Médias obtidas para as quantidades de etileno liberado por folhas de plantas de milho (*Zea mays*) (A) e pelo solo da área de cultivo (B) aos 45 dias após aplicação do herbicida atrazina, a campo, nas formulações convencional (Conv) e nanoencapsulada (Nano) nas doses zero, 200, 500, 1000 e 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> (n=4).



Letras minúsculas iguais representam médias iguais para o fator dose e letras maiúsculas iguais representam médias iguais para o fator formulação, de acordo com o teste Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). **Fonte:** o próprio autor.

As quantidades desse hormônio gasoso liberado pelas plantas foram semelhantes entre todas as doses e entre as duas formulações, não ocorrendo interação entre os fatores. No solo, 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> levou a uma maior quantidade de etileno liberado pelo solo, 16% maior que a testemunha, que foi semelhante às demais doses.

## 5. DISCUSSÃO

A aplicação de atrazina compromete o desempenho do aparato fotossintético das plantas na conversão da energia luminosa em energia química. Ao interromper o fluxo de energia entre os fotossistemas, há diminuição da formação de ATP e NADPH demandados pela fase bioquímica da fotossíntese e a indução da produção de espécies reativas de oxigênio, causando estresse às plantas (SOUZA; PRADO, 2008). No presente trabalho, as avaliações dos níveis de fluorescência emitida pelas plantas forneceram respostas da chegada das moléculas de atrazina ao local de ação, visto que as reduções nos valores de  $F_v/F_m$  e rETR obtidos durante as medidas serviram para mostrar o comprometimento da atividade do fotossistema II das plantas.

A nanoencapsulação do ingrediente ativo atrazina potencializou a sua atividade herbicida pós-emergência em todas as espécies avaliadas, em casa de vegetação e no campo. A maior eficiência do herbicida nanoencapsulado em relação ao herbicida convencional esteve relacionada, na maioria das vezes, à maior e mais rápida redução do  $F_v/F_m$  das plantas nas avaliações iniciais após aplicação. No entanto, esse ganho em eficiência obtido com o herbicida nanoencapsulado nem sempre refletiu em maior controle final de plantas ou redução no acúmulo de massa fresca ou seca.

Em casa de vegetação, a ação herbicida pós-emergente de atrazina nanoencapsulada na redução do  $F_v/F_m$  das plantas de *R. raphanistrum* foi maior que a formulação convencional em doses intermediárias (entre 200 e 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e até as 24 horas após aplicação. Já no campo, a ação herbicida de atrazina nanoencapsulada foi ainda maior que em casa de vegetação, de forma que todas as doses permaneceram mais eficientes até as 48 horas após aplicação, e a menor dose (200 g i.a. ha<sup>-1</sup>) permaneceu mais eficiente até a última avaliação.

A maior eficiência na redução do  $F_v/F_m$  das plantas de *R. raphanistrum* observada em casa de vegetação foi refletida em maior controle de plantas em pós-emergência apenas na dose 500 g i.a. ha<sup>-1</sup>, aos sete dias após aplicação. No campo, nesse mesmo período de avaliação, todas as doses de atrazina nanoencapsulada proporcionaram maiores controles de plantas iniciais que os controles gerados pela aplicação das respectivas doses de atrazina convencional.

A maior e mais rápida redução do  $F_v/F_m$  em plantas de *G. max* (soja voluntária) no campo gerada pela aplicação de atrazina nanoencapsulada também foi observada. As doses intermediárias permaneceram mais eficientes durante todos os períodos de avaliação, o que também se refletiu no maior controle inicial de plantas em pós-emergência aos sete dias após aplicação. Na menor dose utilizada (200 g i.a. ha<sup>-1</sup>), o controle de plantas proporcionado pela atrazina nanoencapsulada permaneceu maior até os 21 dias após aplicação. A máxima porcentagem de controle de plantas de soja voluntária no campo foi obtida logo aos 14 dias após a aplicação para as doses de 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>. Esse fato ocorreu devido à alta sensibilidade dessa espécie ao ingrediente ativo atrazina, independentemente de formulação.

Nessas duas espécies, os resultados de maior ação herbicida de atrazina nanoencapsulada em pós-emergência, na redução da atividade do fotossistema II e no controle inicial de plantas, puderam ser observados principalmente na menor dose e em doses intermediárias. Nas maiores doses, devido à grande quantidade de ingrediente ativo aplicada, o fator formulação foi nivelado, e a maior ação herbicida promovida pela nanoencapsulação de atrazina foi perdida.

Nas plantas de *A. tenella* também foi observada a maior eficiência da atrazina nanoencapsulada na redução inicial do  $F_v/F_m$  das plantas; porém, esse efeito não refletiu em melhor controle em pós-emergência, nem em maior redução de massa fresca de plantas, mostrando-se assim como a espécie menos sensível à ação de atrazina.

Em casa de vegetação e no campo, as reduções na rETR ocorreram em grandes proporções, mesmo nas avaliações com curto período de tempo após a aplicação. Pelo fato de a rETR ser uma medida intimamente relacionada ao processo fotossintético (RALPH; GADEMANN, 2005), ela se torna vulnerável ao menor dano ou inibição do fotossistema II das plantas, refletindo em uma queda abrupta do transporte de elétrons.

A instabilidade da rETR pode ser observada até mesmo nas plantas dos tratamentos testemunha, que apresentaram queda das taxas de rETR mesmo sem a aplicação de herbicidas. Durante o período das avaliações, mudanças na radiação solar e temperatura podem influenciar na capacidade fotossintética das plantas e no transporte de elétrons (OLIVEIRA; ALVES; MAGALHÃES, 2002). Apesar dessas limitações, foi possível observar nas análises em campo uma queda mais rápida e acentuada da rETR em plantas de *R. raphanistrum* e *G. max* tratadas com a atrazina nanoencapsulada em relação a formulação convencional.

A mais rápida inibição da atividade do fotossistema II das plantas daninhas deixa essas espécies menos competitivas, pausando o seu desenvolvimento e permitindo que as culturas de interesse agrícola presentes na área tenham um ambiente mais favorável ao seu desenvolvimento (OLIVEIRA JUNIOR et al. 2011). Em uma posição mais favorável de desenvolvimento, a cultura do milho consegue assumir uma posição dominante e suprimir o crescimento das plantas daninhas (KOZLOWSKI; KOEHLER; PITELLI, 2009).

Contrariamente aos resultados encontrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2015a; SOUSA et al., 2018), no presente trabalho, a redução de 90% da dose de atrazina nanoencapsulada não resultou em efeitos na redução da atividade do fotossistema II e redução de massa de plantas similares à dose 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> do herbicida convencional, tanto no campo quanto na casa de vegetação. No entanto, a utilização do ingrediente ativo nanoencapsulado permitiu a redução de 75% da dose para o controle pós-emergente de *R. raphanistrum* (nabiça) em casa de vegetação. No campo, a dose de 500 g i.a. ha<sup>-1</sup> não foi testada, mas foi possível observar o eficiente controle de *R. raphanistrum* e *G. max* em pós-emergência pela atrazina nanoencapsulada mesmo com a redução da dose em 50%. Sousa et al. (2020) também obtiveram resultados positivos no controle e redução de massa seca de *D. insularis* com 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada aplicada em pós-emergência, possibilitando a redução em 50% da dose de ingrediente ativo aplicado.

Para que ocorra o controle eficiente de plantas, é necessário que o ingrediente ativo chegue em concentrações adequadas ao local de ação (DIAS et al., 2003). A atrazina é uma molécula pouco translocada via floema, chegando ao local de ação em maior parte por meio da absorção pelas raízes e do transporte via xilema (SILVA et al., 2013). No entanto, quando a aplicação do herbicida é feita em pós-emergência, a folha se torna a principal rota de entrada das moléculas nas plantas

(MARQUES; RODELLA; MARTINS, 2012). Nesse contexto, mecanismos que melhorem a absorção e translocação da atrazina podem gerar maior efeito sobre o metabolismo das plantas.

Dessa maneira, o ganho em eficiência gerado pela aplicação do ingrediente ativo atrazina nanoencapsulado nas reduções da atividade do fotossistema II, que em alguns casos gerou o menor acúmulo de massas e o maior controle pós-emergente de plantas, pode estar relacionado à maior absorção do herbicida por aberturas naturais nas folhas, como os estômatos e hidatódios (BOMBO et al., 2019), pela maior afinidade das nanocápsulas com os polímeros presentes na superfície das folhas e nas paredes celulares que regulam a absorção e translocação (FINCHEIRA et al., 2020), ou pela formação de um reservatório de ingrediente ativo, que foi sendo liberado gradativamente (ANTON; BENOIT; SAULNIER, 2008).

As maiores médias de controle em pós-emergência de *R. raphanistrum* obtidas no experimento em casa de vegetação foram com as doses 500 g i.a ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada e 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nas duas formulações, variando entre 68 e 90% de controle. Essas médias aproximam-se aos dados de Costa e Rizzardi (2013), que aos 14 dias após aplicação de 2500 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina em *R. raphanistrum* em casa de vegetação obtiveram controle de 95%.

Em *A. tenella*, as médias de controle de plantas estiveram entre 57 e 63%, entre as doses 500 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina independente de formulação. Apesar dos baixos valores de  $F_v/F_m$  registrados durante as medidas, aos sete dias após aplicação dos tratamentos, as plantas apresentavam grande proporção de tecido verde oriundo de rebrote, visto que o caule das plantas ainda se encontravam túrgidos, sem danos causados após a aplicação das formulações herbicidas.

As médias de controle obtidas em pós-emergência de *R. raphanistrum* no campo estão próximas ao que foi obtido por Adegas, Voll e Gazziero (2011) com aplicação de atrazina a campo nas doses 800 e 1200 g i.a. ha<sup>-1</sup>. Aos sete dias após aplicação, os autores obtiveram controles de 68,7 e 76,2%, aos 14 dias após aplicação foram 80 e 88% e, aos 28 dias após aplicação, os controles foram de 76,2 e 80%. Contudo, vale ressaltar que no trabalho de Adegas, Voll e Gazziero (2011), o controle de plantas daninhas foi avaliado em um mix de plantas daninhas presentes na área, e dentre elas estava a espécie *R. raphanistrum*.

Com a aplicação de 1200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina a campo, aos sete dias após aplicação, o controle de soja voluntária RR obtido por Costa et al. (2019)

esteve entre 71 e 80%, chegando a 100% aos 14 dias após aplicação. No presente trabalho, com 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada foi possível obter 71% de controle de plantas de soja voluntária, sendo semelhante a 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> das duas formulações, que proporcionaram controle de 72,5% (convencional) e 82,5% (nanoencapsulado). Aos 14 dias após aplicação, o controle de plantas de soja voluntária obtido foi semelhante ao apresentado por Costa et al. (2019), já que 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> das duas formulações promoveram 100% de controle de plantas.

Nas plantas, a morfologia das folhas influencia o quanto de herbicida fica retido, e a sua anatomia determinará a facilidade com que ele será absorvido (FERREIRA et al., 2002). Além disso, após a absorção, mecanismos de metabolização ou compartimentalização da molécula herbicida podem conferir seletividade ao herbicida pelas plantas (VARGAS; ROMAN, 2006; YU; POWLES, 2014). O estágio de desenvolvimento em que as plantas se encontram no momento da aplicação do herbicida também podem alterar a sua suscetibilidade, seja pela alteração na morfologia e anatomia das folhas ou na relação da quantidade de herbicida que é absorvido, translocado ou compartimentalizado (MACHADO et al., 2008).

A maior eficiência de atrazina sobre as plantas de *R. raphanistrum* quando comparada às plantas de *A. tenella* pode estar relacionada à menor espessura da folha e ao maior número de estômatos em ambas as faces (Tabela 13). Como relatado por Bombo et al. (2019), as nanocápsulas tem maior facilidade em serem absorvidas pelos estômatos, facilitando a chegada de uma maior quantidade de ingrediente ativo no mesofilo das folhas.

**Tabela 13.** Características da anatomia das folhas de *Raphanus raphanistrum* e *Alternanthera tenella*.

|                        | Espessura da lâmina foliar (µm) | Espessura da cutícula (µm) |         | Densidade estomática (mm <sup>-2</sup> ) |         | Densidade de tricomas (mm <sup>-2</sup> ) |         |
|------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------|--|---------|---|---------|
|                        |                                 | adaxial                    | abaxial | adaxial                                  | abaxial | adaxial                                   | Abaxial |
| <i>R. raphanistrum</i> | 217,28                          | 1,66                       | 1,22    | 236                                      | 251     | 1,0                                       | -       |
| <i>A. tenella</i>      | 252,39                          | 1,97                       | 1,97    | 106                                      | 146     | 5,2                                       | 8,4     |

**Fonte:** Adaptado de FERREIRA et al. (2002); FERREIRA et al. (2003).

Plantas *A. tenella* têm como característica a grande espessura da cutícula de ambas as faces da folha, o alto teor de cera epicuticular e a alta densidade

de tricomas, que se constituem como barreiras que dificultam a penetração de herbicidas (FERREIRA et al., 2003). Essas barreiras podem ter atuado tanto na retenção do ingrediente ativo convencional quanto do ingrediente ativo nanoencapsulado, o que impossibilitou a observação da maior ação herbicida pós-emergente nas plantas dessa espécie.

Quando aplicada em pré-emergência de plantas daninhas, as espécies suscetíveis a atrazina morrem após a emergência. Após a absorção do herbicida, no momento em que as plântulas têm contato com a luz, ocorrem as reações que afetam a fotossíntese e desencadeiam as reações de estresse oxidativo, levando as plântulas à morte (KARAM; CRUZ; RIZZARDI, 2008).

No presente trabalho, a aplicação de 200 g i.a ha<sup>-1</sup> de atrazina em formulação convencional em pré-emergência de *A. tenella* foi o suficiente para proporcionar uma média de controle de plantas acima de 90%, aos sete dias após aplicação. Esses resultados corroboram à alta sensibilidade dessa espécie à aplicação de herbicidas em pré-emergência. Canossa et al. (2007), obtiveram médias de controle de plantas dessa mesma espécie acima de 98% com a aplicação de 15 tipos de herbicidas, entre eles diuron e ametrina, que também pertencem ao grupo dos herbicidas inibidores do fotossistema II.

Para o controle de *Raphanus sativus* var. *oleiferus* (nabo forrageiro) em pré-emergência, Nunes et al. (2007) obtiveram a média de 77% de controle aos 14 dias após aplicação de 3000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina. No experimento em casa de vegetação, as médias obtidas para o controle da espécie de mesmo gênero, *R. raphanistrum*, foram maiores que as obtidas por Nunes et al. (2007), e ainda com menor quantidade de ingrediente ativo por área, chegando a 97% de controle com 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina em formulação convencional e 92% com a respectiva dose em formulação nanoencapsulada.

Tanto nos ensaios em casa de vegetação quanto em campo, o controle pré-emergente de plantas daninhas proporcionado pelas doses de formulação nanoencapsulada sempre foram iguais ou inferiores ao proporcionado pela formulação convencional. Os dados aqui obtidos para o controle de plantas daninhas em pré-emergência com a aplicação de atrazina nanoencapsulada diferem dos resultados de Preisler et al. (2020), que relataram o controle em pré-emergência de *Bidens pilosa* (picão-preto) semelhante entre 200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina convencional.

Alguns fatores como as características do solo utilizado nos experimentos e a suscetibilidade das espécies ao ingrediente ativo devem ser levados em consideração durante para a comparação dos resultados. A textura e umidade do solo, bem como a presença de matéria orgânica, são elementos que podem interferir na dinâmica do herbicida com o ambiente, comprometendo a eficiência da ação residual (DAN et al., 2010).

No trabalho de Preisler et al. (2020), o solo utilizado como substrato continha o teor de argila de apenas 33%, uma quantidade bem inferior ao substrato utilizado no presente trabalho. Além disso, no solo utilizado por Preisler et al. (2020), a quantidade de matéria orgânica ( $15,8 \text{ g cm}^{-3}$ ) e pH (5,54) estavam em valores menores.

Na área experimental no campo, o cultivo de milho foi realizado em sistema direto sobre a palhada de aveia, e segundo a literatura, a palhada atua como um elemento de retenção do herbicida. De acordo com Rodrigues, Lima e Yada (2000), foi possível recuperar no solo cerca de 50% do teor das doses de atrazina aplicadas sobre palhada de aveia em área com sistema de plantio direto após uma chuva de 48,3 mm com 24 horas após aplicação. Sem irrigação, cerca de 85% do herbicida ficou retido sobre a palhada de aveia, sendo necessários apenas 20 mm de irrigação para que todo o herbicida fosse lixiviado para o solo (FORNAROLLI et al., 1998).

Dessa forma, tanto em casa de vegetação quanto no campo, a matéria orgânica presente no solo pode ter interagido com as nanocápsulas de PCL contendo atrazina, o que em alguns casos culminou na menor eficiência do herbicida nanoencapsulado. A interação das nanocápsulas com a matéria orgânica do solo, bem como com a palhada, deve ser alvo de novos estudos para que se tenha conhecimento do seu comportamento no solo após aplicação.

A característica de liberação controlada do ingrediente ativo pelas nanocápsulas (GRILLO et al., 2012), também pode ser outro fator a ter contribuído a igual ou menor atividade do herbicida nanoencapsulado no controle de plantas daninhas em pré-emergência.

As avaliações da seletividade das plantas à aplicação de herbicidas são necessárias, uma vez que ela pode variar de acordo com genótipos, tipo e doses do produto aplicado (GALON et al., 2009). A avaliação da seletividade das plantas de milho às duas formulações de atrazina aplicadas no campo foi fundamental para

indicar os riscos e benefícios da nanotecnologia, bem como para efeito de comparação com resultados de experimentos com milho em ambiente controlado e estádios iniciais de desenvolvimento.

Oliveira et al. (2015b), em trabalho com aplicação de atrazina nanoencapsulada em plantas de milho em casa de vegetação, encontraram o efeito negativo da nanoformulação sobre a fisiologia de plantas tratadas com 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> em até dois dias após aplicação, sendo os valores do  $F_v/F_m$  reestabelecidos aos quatro dias após aplicação, sem afetar a massa seca de plantas avaliada aos oito dias após aplicação. No entanto, pode ocorrer que um curto período de tempo para essa avaliação não seja suficiente em constatar a intoxicação das plantas pelo produto aplicado (FERREIRA et al. 2015).

No campo, o efeito negativo sobre o  $F_v/F_m$  das plantas de milho também foi observado no mesmo período de tempo após a aplicação da formulação de atrazina nanoencapsulada, como relatado por Oliveira et al. (2015b). No entanto, nessa condição experimental, até a menor dose (200 g i.a. ha<sup>-1</sup>) levou a reduções no  $F_v/F_m$  das plantas. Ainda em comparação com os dados de Oliveira et al. (2015b), o único tratamento que levou a reduções na assimilação de CO<sub>2</sub> foi a dose de 2000 g i.a ha<sup>-1</sup> da formulação nanoencapsulada um dia após aplicação. No presente trabalho, não foram realizadas avaliações da assimilação de CO<sub>2</sub> das plantas de milho, mas observou-se uma redução na rETR induzida apenas pela atrazina nanoencapsulada. Como a rETR está fortemente relacionada com a transferência de energia da fase fotoquímica da fotossíntese (RALPH; GADEMANN, 2005), e o processo de assimilação de CO<sub>2</sub> é dependente do ATP e NADPH formados a partir dessa transferência de energia entre os fotossistemas II e I (SOUZA; PRADO, 2008), os dados obtidos nas duas variáveis podem ser relacionados.

Nas condições ambientais do experimento a campo, pode-se afirmar que a formulação de atrazina nanoencapsulada teve maior efeito negativo sobre a atividade fotossintética das plantas de milho, principalmente nas maiores doses (1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>) e por um período de tempo maior, até as 48 horas após aplicação. Dessa maneira, é possível relacionar o comprometimento transitório da atividade fotossintética das plantas de milho com o menor crescimento de plantas e menor acúmulo de massa.

Vargas, Peixoto e Roman (2006) alertam que as condições ambientais no momento da aplicação, e também no período posterior a aplicação,

podem levar a toxicidade dos herbicidas às plantas de milho. Por exemplo, o aumento da temperatura pode levar ao aumento da absorção e da atividade do herbicida nas plantas, diminuindo a sua tolerância.

Todavia, como os tratamentos com o herbicida convencional não provocaram efeitos negativos às plantas de milho, nem mesmo na maior dose, os efeitos de temperatura e umidade do solo sobre a ação herbicida podem ser desconsiderados. Possivelmente os efeitos negativos sobre o  $F_v/F_m$  e rETR das plantas de milho nos tratamentos com o herbicida nanoencapsulado tenham sido causados pelos fatores que conferem maior eficiência e absorção das moléculas herbicidas anteriormente citados, e que os mecanismos que conferem seletividade a cultura tenham demandado por um tempo maior até metabolizar e neutralizar a ação das moléculas de atrazina.

Nas plantas de milho ocorrem simultaneamente duas vias de metabolização de atrazina, sendo elas a conjugação com glutathione via enzima glutathione-S-transferase (GST) e a hidroxilação química (CHERIFI et al., 2001). De acordo com os autores, na parte aérea das plantas de milho, a metabolização de atrazina via GST ocorre de maneira seis vezes maior que nas raízes. No entanto, a atividade da GST durante a primeira semana de cultivo das plantas é muito baixa, ocorrendo nesse período principalmente o processo de hidroxilação.

A quantidade e o local de absorção de atrazina pelas plantas de milho também influenciam na taxa de ocorrência das duas vias; em baixas quantidades e absorvida pelas raízes, apenas a via de hidroxilação torna-se capaz de transformar todo o ingrediente ativo absorvido. Já em altas quantidades, a atrazina precisa ser transferida para a parte aérea das plantas via xilema, podendo então ser hidroxilada ou conjugada (CHERIFI et al., 2001).

Possivelmente, a maior absorção de atrazina nanoencapsulada tenha favorecido a chegada da molécula herbicida no ponto de crescimento das plantas de milho, que no momento da aplicação encontrava-se em estágio  $V_4$ , em fase de formação de novas folhas que ocorre até o estágio  $V_6$  (RITCHIE; HANWAY; BENSON, 2003). Assim, os efeitos negativos na atividade do fotossistema II observados nas folhas já expandidas podem ter afetado as folhas em processo de desenvolvimento, causando danos que puderam ser observados apenas na fase de expansão das mesmas.

Aos 30 dias após aplicação dos tratamentos, procedeu-se com uma nova avaliação da eficiência quântica máxima do fotossistema II das plantas de milho, após a visualização de sintomas de fitotoxicidade causada às plantas tratadas com 1000 e 2000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada. Contudo, a avaliação demonstrou que a atividade do fotossistema II das plantas não estava afetada.

Dentre os sintomas visuais de fitotoxicidade apresentados pelas plantas de milho após a aplicação de atrazina nanoencapsulada em maior dose (2000 g i.a. ha<sup>-1</sup>), o mais evidente foi a epinastia das folhas. A ocorrência de epinastia nas plantas, dentre outras respostas do desenvolvimento vegetal, é regulada pelo etileno, um hormônio vegetal gasoso (TAIZ et al. 2017). No material coletado aos 45 dias após a aplicação não houveram diferenças entre as quantidades de etileno liberado pelas plantas de todos os tratamentos. Provavelmente, esse dado tenha sido perdido pelo momento tardio da coleta do material vegetal, tendo o pico de produção de etileno pelas plantas ocorrido antes da externalização dos sintomas.

Sintomas visuais de fitotoxicidade em plantas de milho, semelhantes aos ocorridos após a aplicação de atrazina nanoencapsulada, foram relatados por Basso et al. (2018) até 28 dias após a aplicação de glyphosate + 2,4-D em mistura de tanque, enquanto que Reis et al. (2010) encontram aumento da altura das planta de milho e aumento de fitotoxicidade com a aplicação de doses que variaram de 1050 à 2010 g i.a. ha<sup>-1</sup> de ácido de 2,4-D. O herbicida 2,4-D é um regulador de crescimento análogo à auxina (REIS et al., 2010), e sua aplicação estimula a ACC sintase e a formação de etileno (MARCHESI, 2016). Nos dois experimentos os autores trabalharam com a aplicação dos herbicidas em plantas de milho entre os estádios V<sub>5</sub> e V<sub>6</sub>.

Adegas, Voll e Gazziero (2011) não encontraram quaisquer sintomas de fitotoxicidade até 28 dias após aplicação de 1.200 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina em plantas de milho em estágio V<sub>4</sub>. Costa et al. (2019) encontraram leve fitotoxicidade nas plantas de milho aos sete dias após aplicação de 2400 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina, com sintomas que não passaram de clorose nas folhas, as quais voltaram a apresentar coloração normal aos 21 dias após aplicação. Porém, cabe destacar que os autores utilizaram uma variedade e um híbrido de milho diferente do utilizado no presente trabalho.

Nas parcelas que receberam aplicação de 1000 g i.a. ha<sup>-1</sup> de atrazina nanoencapsulada, puderam ser observados sintomas mais brandos de fitotoxicidade nas plantas de milho, como o enrugamento das folhas, junto de reduções de altura e

massa seca. Por fatores ambientais como falta de chuvas e geada durante a fase de enchimento de grãos, as plantas de milho não desenvolveram espigas viáveis, assim sendo, não puderam ser obtidos dados de produtividade, e sem os mesmos, se torna impossível dizer se as menores doses da formulação de atrazina nanoencapsulada foram prejudiciais ou não ao desenvolvimento da cultura.

Outra possibilidade é de que polímero PCL, constituinte das nanocápsulas, tenha causado fitotoxicidade às plantas de milho, apesar de que a aplicação das mesmas nanocápsulas vazias em *Brassica juncea* (mostarda) não tenha levado a alterações estruturais nas células vegetais (BOMBO et al., 2019), tampouco levou a redução na atividade do fotossistema II ou redução de massa de plantas de milho em casa de vegetação (OLIVEIRA et al., 2015b).

Apesar de um filme a base do polímero PCL ser biodegradado sem dificuldades por microrganismos de solo (CAMPOS; MARCONATO; FRANCHETTI, 2010), pode ocorrer que a fitotoxicidade causada pelo polímero não seja diretamente às plantas, mas ao solo e à microbiota existente nele. Segundo Navarro et al. (2008), evidências mostram que interações negativas entre nanopartículas e o solo podem prejudicar os microrganismos de vida livre, alterando as relações simbióticas com as plantas, resultando em menor disponibilidade de nutrientes e interações negativas com o ecossistema.

De acordo com a literatura, nanopartículas poliméricas podem apresentar potencial toxicidade à plantas e animais. Segundo Nakasato et al. (2017), nanopartículas de quitosana/tripolifosfato foram capazes de afetar o crescimento, e em altas concentrações, inibir totalmente a germinação de *Z. mays*, *Brassica rapa* e *Pisum sativum*. Em nematoides da espécie *Caenorhabditis elegans*, as nanocápsulas poliméricas de PCL, vazias ou carregadas com atrazina, demonstraram-se tóxicas, comprometendo a taxa de desenvolvimento dos mesmos (JACQUES et al., 2017).

Para que a utilização de nanocápsulas poliméricas como sistema carreador de herbicidas no controle de plantas daninhas possa ocorrer em escala comercial, ainda serão necessários muitos estudos. No presente trabalho puderam ser observados ganhos na eficiência do ingrediente ativo atrazina nanoencapsulado quando utilizado em menores doses. Porém, a síntese da nanoformulação deve ser aprimorada, para que seja possível uma maior concentração de ingrediente ativo em menor volume de formulação, o que permitiria a aplicação de menor quantidade de nanocápsulas.

Os mecanismos que conferem maior ação herbicida à atrazina quando em formulação nanoencapsulada também devem ser investigados em novos ensaios, visto que a maior ação herbicida ocorreu até mesmo sobre as plantas de milho, tolerantes a esse ingrediente ativo. Novos experimentos com outras espécies de plantas daninhas, diferentes estádios de desenvolvimento, bem como ensaios com diferentes texturas de solo, também deverão ser conduzidos, para que sejam fornecidas novas respostas da ação herbicida e da interação das nanocápsulas com o meio ambiente.

## 6. CONCLUSÕES

A ação herbicida de atrazina nanoencapsulada sobre plantas daninhas *Raphanus raphanistrum* (nabiça), *Alternanthera tenella* (apaga-fogo) e *Glycine max* (soja voluntária) em ambiente controlado e no campo foi semelhante, levando a maior e mais rápida redução da atividade do fotossistema II das plantas.

Em pós-emergência de plantas daninhas, a atrazina nanoencapsulada apresentou maior eficiência na redução da atividade do fotossistema II que o herbicida convencional, principalmente em menores doses. Todavia, a obtenção de um maior controle dependeu da espécie de planta tratada.

Em pré-emergência, a nanoencapsulação de atrazina não alterou ou reduziu a eficiência do ingrediente ativo no controle de plantas daninhas.

As plantas de milho em condição de campo mostraram-se suscetíveis à atrazina nanoencapsulada, com indução de fitotoxicidade somente nas doses mais elevadas.

## REFERÊNCIAS

- ADEGAS, F.S.; VOLL, E.; GAZZIERO, D.L.P. Manejo de plantas daninhas em milho safrinha em cultivo solteiro ou consorciado à braquiária ruziziensis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.46, n.10, p.1226-1233, 2011.
- ALBUQUERQUE, F.P.; 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.1-9, 2020.
- ALEXIEVA, V; SERGIEV, I; MAPELLI, S; KARANOV, E. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat. **Plant, Cell and Environment**, v.24, n.12, p.1337-1344, 2001.
- ALONSO, D.G.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J. Potencial de carryover de herbicidas com atividade residual usados em manejo outonal. In: CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; OLIVEIRA NETO, A.M. (E.). **Buva: Fundamentos e recomendações para manejo**. Curitiba: Omnipax, p.91-104. 2013.
- ANTON, N.; BENOIT, J.P.; SAULNIER, P. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates: A review. **Journal of Controlled Release**, v.128, p.185-199, 2008.
- AQUINO, R.F. **Transporte de atrazina em parcelas de solo sob calagem e fosfatagem em uma área de cultivo de milho**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- ÁVILA, L.G.; LEITE, S.B.; DICK, D.P. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.7, p.1727-1733, 2009.
- BAKER, N.R. Chlorophyll fluorescence: a probe of photosynthesis in vivo. **Annual Review of Plant Biology**, v.59, p.89-113, 2008.
- BASSO, F.J.M.; GALON, L.; FORTE, C.T.; AGAZZI, L.R.; NONEMACHER, F.; PERIN, G.F.; FIABANI, R.C.; WINTER, F.L. Manejo de plantas daninhas em milho RR<sup>®</sup> com herbicidas aplicados isoladamente ou associados ao glyphosate. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v.17, n.2, p.148-157, 2018.
- BOMBO, A.B.; PEREIRA, A.E.S.; LUSA, M.G.; MEDEIROS OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, J.L.; CAMPOS, E.V.R.; JESUS, M.B.; OLIVEIRA, H.C.; FRACETO, L.F.; MAYER, J.L.S. A mechanistic view of interactions of a nanoherbicide with target organism. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.67, n.16, p.4453-4462, 2019
- BOVERIS, A.; CADENAS, E.; CHANCE, B. Low-level chemi-luminescence of the lipoxygenase reaction. **Photobiochemistry and Photobiophysics**, v.1, p.175–182, 1980.

BOYD, R.A. Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa. **The Science of the Total Environment**, v.248, p.241-253, 2000.

BRECKE, B.J.; CURREY, W.L.; TEEM, D.H. Atrazine persistence in a corn-soybean doublecropping system. **Agronomy Journal Abstract**, v.73, n.3, p.534-537, 1980.

CANOSSA, R.S.; OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J.; RIOS, F.A.; CAVALIERI, S.D. Efetividade de herbicidas no controle de *Alternanthera tenella*. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.6, n.1, p.1-12, 2007.

CAMEJO, G.; WALLIN, B; ENOJÄRVI, M. Analyses of oxidation and antioxidants using microtiter plates. In: Armstrong, D. (Ed.), Free Radical and Antioxidants Protocols. **Humana Press**, Molndal, p.377–387, 1998.

CARMO, D.A.; CARMO, A.P.B.; PIRES, J.M.B.; OLIVEIRA, J.L.M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v.8, n.1, p.133-143, 2013.

CARATTI, F.C.; REINEHR, M.; FABIANI, M.F.; TURRA, M.A.; BASSO, C.J.; LAMEGO, F.P. Efeito residual de Atrazina na cultura da soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 29., 2014, Gramado. A ciência das plantas daninhas em clima de mudança: **Anais...** SBCPD, 2014.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J.C.; FRANCHETTI, S.M.M. Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, vol.20, n.4, p.295-300, 2010.

CEREJEIRA, M.J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M.J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A.M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, v.37, p.1055–1063, 2003.

CHERIFI, M.; RAVETON, M.; PICCIOCCI, A.; RAVANEL, P.; TISSUT, M. Atrazine metabolism in corn seedlings. **Plant Physiology and Biochemistry**. v.39, p.665–672, 2001.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Calendário de plantio e colheita de grãos no Brasil 2017**. 2017. 75p.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira grãos**, v.6, safra 2018/19 - Décimo segundo levantamento, p.1-126, 2019.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005. p.58-63.

CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JR., R.S.I.; CAVALIERI, S.D.; ARANTES, J.G.Z.; ALONSO, D.G.; ROSO, A.C.; COSTA, J.M.V. Interação entre sistemas de manejo e de controle de plantas daninhas em pós-emergência afetando o desenvolvimento e a produtividade do milho. **Planta daninha**, Viçosa, v.25, n.3, p.513-520, 2007.

COSTA, L.O.; RIZZARDI, M.A. Herbicidas alternativos para o controle de *Raphanus raphanistrum* L. resistente ao herbicida metsulfurom metílico. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.12, n.3, p.268-276, 2013.

COSTA, L.L.; ALMEIDA, D.P.; TIMOSSI, P.C.; SANTOS, T.C.M.; BONIFÁCIO, F.O.; BORGES, B.O. Interação entre herbicidas no controle de soja RR voluntária na cultura do milho. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.18, n.2, p.1-8, 2019.

CORRÊA, M.J.P.; ALVES, P.L.C.A. Efeitos da aplicação de herbicidas sobre a eficiência fotoquímica em plantas de soja convencional e geneticamente modificada. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.34, n.5, p.1136-1145, 2010.

CORRÊA, J.M.; FERREIRA, E.A.; PEREIRA, G.A.M.; PIRATOBA, A.R.A.; SANTOS, J.B.; OLIVEIRA, C.H.; SILVA, C.T. Fluorescência de la clorofila *a* em plantas de piña sometidas a aplicación de herbicidas. **Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas**, Tunja, v.12, n.1, p.50-58, 2018.

DAN, H.A.; BARROSO, A.L.L.; DAN, L.G.M.; FINOTTI, T.R.; FELDKIRCHER, C.; SANTOS, V.S. Controle de plantas daninhas na cultura do milho por meio de herbicidas aplicados em pré-emergência. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v.40, n.4, p.388-3931, 2010.

DIAS, A.C.L.; SANTOS, J.M.T.; SANTOS, A.S.P.; BOTTREL, S.E.C.; PERERIA, R.O. Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, Rio de Janeiro, v.8, n.2, p.234-253, 2018.

DIAS, N.M.P.; REGITANO, J.B.; CHRISTOFFOLETI, P.J.; TORNISIELO, V.L. absorção e translocação do herbicida diuron por espécies suscetível e tolerante de capim-colchão (*Digitaria* spp.). **Planta Daninha**, Viçosa, v.21, n.2, p.293-300, 2003.

EUROPEAN COMMISSION. Recommendations: Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. **Official Journal of the European Union**. 2011.

FERREIRA, E.A.; PROCÓPIO, S.O.; SILVA, E.A.M.; SILVA, A.A.; RUFINO, R.J.N. Estudos anatômicos de folhas de plantas daninhas. I - *Nicandra physaloides*, *Solanum viarum*, *Solanum americanum* e *Raphanus raphanistrum*. **Planta Daninha**, v. 20, n.2, p.159-167, 2002.

FERREIRA, E.A.; PROCÓPIO, S.O.; SILVA, E.A.M.; SILVA, A.A.; RUFINO, R.J.N. Estudos anatômicos de folhas de espécies de plantas daninhas de grande ocorrência no Brasil. IV - *Amaranthus deflexus*, *Amaranthus spinosus*, *Alternanthera tenella* e *Euphorbia heterophylla*. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.263-271, 2003.

FERREIRA, E.A.; MATOS, C.C.; BARBOSA, E.A.; SILVA, D.V.; SANTOS, J.B.; PEREIRA, G.A.M.; FARIA, A.T.; SILVA, C.T. Respostas fisiológicas da mandioca à aplicação de herbicidas. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.36, n.2, p.645-656, 2015.

FINCHEIRA, P.; TORNELLA, G.; DURAN, N.; SEABRA, A.B.; RUBILAR, O. Current applications of nanotechnology to develop plant growth inducer agents as an innovation strategy. **Critical reviews in biotechnology**, v.40, n.1, p.1-16, 2020.

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

FRACETO L.F.; GRILLO, R.; MEDEIROS, G.A.; SCOGNAMIGLIO, V.; REA, G.; BARTOLUCCI, C. Nanotechnology in agriculture: Which innovation potential does it have? **Frontiers in Environmental Science**, v.4, 20p, 2016.

FRANK, R.; SIRONS, G.J.; ANDERSON, G.W. Atrazine: the impact of persistente residues in soil on susceptible crop species. **Canadian Journal of Soil Science**, v.63, p.315-325, 1983.

FRESCHI, L.; RODRIGUES, M.A.; DOMINGUES, D.S.; PURGATTO, E.; SLUYS, M.V.; MAGALHAES, J.R.; KAISER, W.M.; MERCIER, H. Nitric Oxide Mediates the Hormonal Control of Crassulacean Acid Metabolism Expression in Young Pineapple Plants. **Plant Physiology**, v.152, p.1971–1985, 2010.

GALON, L.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, E.A.; SILVA, A.A.; SILVA, A.F.; ASPIAZÚ, I.; CONCENÇO, G.; FIALHO, C.M.T.; SANTOS, E.A.; TIRONI, S.P.; BARBOSA, M.H.P. Seletividade de herbicidas a genótipos de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v.27, p.1083-1093, 2009. Especial.

GALVÃO, J.C.C.; MIRANDA, G.V.; TROGELLO, E.; FRITSCHÉ-NETO, R. Sete décadas de evolução do sistema produtivo da cultura do milho. **Revista Ceres**, Viçosa, v.61, p.819-828, 2014.

GARCIA, J.C.; MATTOSO, M.J.; DUARTE, J.O.; CRUZ, J.C. **Aspectos Econômicos da Produção e Utilização do Milho**. Circular Técnica 74. EMBRAPA, 2006, 12p.

GRIGOLLI, J.F.J. Manejo de Plantas Daninhas no Milho Safrinha. In: \_\_\_\_\_. **Tecnologia e Produção: Milho Safrinha 2015**. Curitiba: Midiograf. 2016. p.75-86.

GRILLO, R.; DOS SANTOS, N.Z.P.; MARUYAMA, C.R.; ROSA, A.H.; DE LIMA R.; FRACETO, L.F. Poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v.231, p.1-9, 2012.

GONÇALVES, F.A.R.; MELO, C.A.D.; QUEIROZ, P.C.; ENDO, R.T.; SILVA, D.V.; REIS, M.R. Atividade residual de herbicidas nas culturas do milho e da soja. **Revista de Ciências Agrárias**, Recife, v.61, 2018.

GONÇALVES, S.L.; CARAMORI, P.H.; WREGE, M.S.; SHIOGA, P.; GERAGE, A.C. Épocas de semeadura do milho “safrinha”, no Estado do Paraná, com menores riscos climáticos. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.24, n.5, p.1287-1290, 2002.

HRAC-BR - Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas Daninhas aos Herbicidas. **Classificação dos herbicidas quanto aos mecanismos de ação: 2018**. HRAC-BR: Paulínea, folder, 2018.

HRAC-BR - Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas Daninhas aos Herbicidas. **Modo de ação de herbicidas**. Disponível em: <<https://www.hrac-br.org/modo-de-acao>>. Acesso em: 19/07/2019.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ – IAPAR. **Agrometeorologia: Dados diários de Londrina**. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2612>>. Acesso em: 10/12/2019.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos: Boletim 2017**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em 19/07/2019.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO/TS 80004-1:2015(en)**. Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en>>. Acesso em: 16/07/2018.

JACQUES, M.T.; OLIVEIRA, J.L.; CAMPOS, E.V.; FRACETO, L.F.; ÁVILA, D.S. Safety assessment of nanopesticides using the roundworm *Caenorhabditis elegans*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.139, p.245-253, 2017.

KAH, M.; BEULKE, S.; TIEDE, K.; HOFMANN, T. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.43, p.1823-1867, 2013.

KAH, M.; KOOKANA, R.S.; GOGOS, A.; BUCHELI, T.D. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. **Nature Nanotechnology**, v.13, n.8, p.677:684, 2018.

KARAM, D.; OLIVEIRA, M.F. **Seletividade de herbicidas na cultura do milho**. Circular Técnica 98. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 8p, 2007.

KARAM, D.; RIZZARDI, A.M.; CRUZ, B.M. Manejo de plantas daninhas na cultura do milho. In: \_\_\_\_\_. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, p.659-680, 2008.

KARAM, D.; MELHORANÇA, A.L.; OLIVEIRA, M.F. **Plantas daninhas na cultura do milho**. In: 4ª SEAGRO- Semana Agronômica do Oeste Baiano/2007. 2007. p.207-218.

KARAM, D.; OLIVEIRA, M.F. Manejo de plantas daninhas. In: \_\_\_\_\_. **Milho: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. 1 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2011. p.115-136.

KERRY, R.G.; GOUDA, S.; DAS, G.; CHETHALA N, V.; PATRA, J.K. Agricultural nanotechnologies: Current applications and future prospects. In: PATRA, J.K.; CHETHALA N, V.; DAS, G. (E.) **Microbial Biotechnology**.1 ed. Singapore: Springer, 2017. p.3-28.

KOZLOWSKI, L.A.; KOEHLER, H.S.; PITELLI, R.A. Épocas e extensões do período de convivência das plantas daninhas interferindo na produtividade da cultura do milho (*Zea mays*). **Planta daninha**, Viçosa, v.27, n.3, p.481-490, 2009.

LEE, B.K.; YUN, Y.H.; PARK, K. Smart nanoparticles for drug delivery: Boundaries and opportunities. **Chemical Engineering Science**, v.125, p.158–164, 2015.

MACHADO, A.F.L.; MEIRA, R.M.S.; FERREIRA, L.R.; FERREIRA, F.A.; TUFFI SANTOS, L.D.; FIALHO, C.M.T.; MACHADO, M.S. Caracterização anatômica de folha, colmo e rizoma de *Digitaria insularis*. **Planta Daninha**, Viçosa, v.26, n.1, p. 1-8, 2008.

MAGALHÃES, P.C.; DURÃES, F.O.M.; CARNEIRO, N.P.; PAIVA, E. **Fisiologia do milho**. Circular Técnica 22, Sete Lagoas: Embrapa, 23p. 2002.

MARCHESAN, E.D.; DEDORDI, G.; TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A.; DICK, D.P. Seleção de espécies bioindicadoras para uso em bioensaios de lixiviação e persistência de atrazina no solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 21, p.47-54, 2011.

MARQUES, R.P.; RODELLA, R.A.; MARTINS, D. Características da anatomia foliar de espécies de braquiária e sua relação com a sensibilidade a herbicidas. **Planta Daninha**, Viçosa, v.30, n.4, p.809-816, 2012.

MANCUSO, M.A.C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, E. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.10, n.2, p.151-164, 2011.

MARCHESI, B.B. **Efeitos de formulações e intervalos sem chuva na absorção, translocação e eficácia de Glyphosate e 2,4-D**. 2016. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016.

MARCHI, G.; MARCHI, E.C.S; GUIMARÃES, T.G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Documentos 227. Planaltina: Embrapa Cerrados. 36p. 2008.

MEYER, J.N.; LORD, C.A.; YANG, X.Y.; TURNER, E.A.; BADIREDDY, A.R.; MARINAKOS, S.M.; CHILKOT, A.; WIESNER, M.R.; AUFFAN, M. Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. **Aquatic Toxicology**, v.100, n.2, p.140-150, 2010.

MONQUERO, P.A.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V.; AMARAL, L.R. Eficiência de herbicidas pré-emergentes após períodos de seca. **Planta Daninha**, Viçosa, v.26, n.1, p.185-193, 2008.

MOREIRA, J.C.; PERES, F.; SIMÕES, A.C.; PIGNATI, W.A.; DORES, E.C.; VIEIRA, S.N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Manguinhos, v.17, n.6, p.1557-1568, 2012.

NAKASATO, D.Y.; PEREIRA, A.E.; OLIVEIRA, J.L.; OLIVEIRA, H.C.; FRACETO, L.F. Evaluation of the effects of polymeric chitosan/tripolyphosphate and solid lipid nanoparticles on germination of *Zea mays*, *Brassica rapa* and *Pisum sativum*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.142, p.369-374, 2017.

NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N.B.; FILSER, J.; MIAO, A.; QUIGG, A.; SANTOSCHI, P.H.; SIGG, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. **Ecotoxicology**, v.17, p.372–386, 2008.

NUNES, A.L.; VIDAL, R.A.; GOULART, I.C.G.R.; KALSING, A. Tolerância de espécies de inverno a herbicidas residuais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.8, n.4, p.443-448, 2007.

OLIVEIRA, J.G.; ALVES, P.L.C.A.; MAGALHÃES, A.C.; The effect of chilling on the photosynthetic activity in coffee (*Coffea arabica* L.) seedlings. The protective action of chloroplastid pigments. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campo dos Goitacazes, v.14, n.2, p.95-104, 2002.

OLIVEIRA, H.C.; STOLF-MOREIRA, R.; MARTINEZ, C.B.R.; GRILLO, R.; DE JESUS, M.B.; FRACETO, L.F. (2015a). Nanoencapsulation enhances the post-emergence herbicidal activity of atrazine against mustard plants. **PLoS ONE**, v.10, n.7, 2015.

OLIVEIRA, H.C.; STOLF-MOREIRA, R.; MARTINEZ, C.B.R.; SOUSA, G.F.M.; GRILLO, R.; DE JESUS, M.B.; FRACETO, L.F. (2015b). Evaluation of the side effects of poly (epsilon-caprolactone) nanocapsules containing atrazine towards maize plants. **Frontiers in Chemistry**, v.3, n.61, 2015.

OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (E.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 1. ed. Curitiba: Omnipax, 2011, 348p.

PASCOLI, M.; LOPES-OLIVEIRA, P.J.; FRACETO, L.F.; SEABRA, A.B; OLIVEIRA, H.C. State of the art of polymeric nanoparticles as carrier systems with agricultural applications: a minireview. **Energy, Ecology and Environment**, v.3, n.3, p.137-148, 2018.

PAULINO, M.G.; SOUZA, N.E.S.; FERNANDES, M.N. Subchronic exposure to atrazine induces biochemical and histopathological changes in the gills of a

Neotropical freshwater fish, *Prochilodus lineatus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.80, p.6-13, 2012.

PETTER, F.A.; SIMA, V.M.; FRAPORTI, M.B.; PEREIRA, C.S.; PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.F. Volunteer RR® corn management in Roundup Ready® soybean-corn succession system. **Planta Daninha**, Viçosa, v.33, n.1, p.119-128, 2015.

POSSENTI, R.A.; FERRARI JUNIOR, E.; BUENO, M.S.; BIANCHINI, D.; LEINZ, F.F.; RODRIGUES, C.F. Parâmetros bromatológicos e fermentativos das silagens de milho e girassol. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.5, p.1185-1189, 2005.

PEREIRA, A.E.S.; GRILLO, R.; MELLO, N.F.S.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v.268, p.207–215, 2014.

PREISLER, A.C.; PEREIRA, A.E.S.; CAMPOS, E.V.; DALAZEN, G.; FRACETO, L.F.; OLIVEIRA, H.C. Atrazine nanoencapsulation improves pre-emergence herbicidal activity against *Bidens pilosa* without enhancing long-term residual effect on *Glycine max*. **Pest Management Science**, v.76, n.1, p.141-149, 2020.

RALPH, P.J.; GADEMANN, R. Rapid light curves: A powerful tool to assess photosynthetic activity. **Aquatic Botany**, p.222-237, 2005.

REIS, T.C.; SANTOS, T.S.; ANDRADE, A.P.; NEVES, A.F. Efeitos de fitotoxicidade do herbicida 2,4-D no milho em aplicações pré e pós-emergência. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.10, n.1, p. 25-33, 2010.

RITCHIE, S.W.; HANWAY, J.J.; BENSON, G.O. Como a planta de milho se desenvolve. **Informações agrônômicas**, v.103, p.1-19, 2003.

RIZZARDI, M.A.; FLECK, N.G. Métodos de quantificação da cobertura foliar da infestação de plantas daninhas e da cultura da soja. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.34, n.1, p.13-18, 2004.

ROCO, M.C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v.14, p.337–346, 2003.

RODRIGUES, B.N.; LIMA, J.; YADA, I.F.U. Retenção pela palhada, de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura do milho, em plantio direto. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.1, n.2, p. 123-128, 2000.

SANTOS, E.A.; CRUZ, C.; CARRASCHI, S.P.; SILVA, J.R.M.; BOTELHO, R.G.; VELINI, E.D.; PITELLI, R.A. Atrazine levels in the Jaboticabal water stream (São Paulo State, Brazil) and its toxicological effects on the pacu fish *Piaractus mesopotamicus*. **Arh Hig Rada Toksikol**, v.66, p.73-82, 2015.

SANTOS, G.; FRANCISCHINI, A.C.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JUNIOR, R.S. Carryover proporcionado pelos herbicidas s-metolachlor e trifluralin nas culturas de feijão, milho e soja. **Planta Daninha**, Viçosa, v.30, n.4, p.827-834, 2012.

SANTOS, R.D.; PEREIRA, L.G.R.; NEVES, A.L.A.; AZEVÊDO, J.A.G.; MORAES, S.A.; COSTA, C.T.F. Características agronômicas de variedades de milho para produção de silagem. **Acta Scientiarum: Animal Sciences, Maringá**, v.32, n.4, p.367-373, 2010.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO – SEAB. DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL – DERAL/DIVISÃO DE ESTATÍSTICAS BÁSICAS. Sistema de acompanhamento de safra subjetiva – PSS. Relatório PSS mensal: Cultura por núcleo regional. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/>>. Acesso em: 13/08/2018.

SHIMABUKURO, R.H.; SWANSON, H.R.; WALSH, W.C. Glutathione conjugation atrazine detoxication mechanism in corn. **Plant Physiology** v.46, p.103-107, 1970.

SHIMIZU, M.; ISHIDA, A.; TANGE, T.; YAGI, H. Leaf turnover and growth responses of shade-grown saplings of four Shorea rain forest species to a sudden increase in light **Tree Physiology**, v.26, n.8, p.449-457, 2006.

SILVA, D.G.; TOMA, H.E. **Nanotecnologia para todos! Cartilha educativa para educação e ensino da nanotecnologia**. 72p. 2018.

SILVA, F.B.; VITAL, R.G.; BATISTA, P.F.; COSTA, A.C.; JAKELAITIS, A. Drift from herbicides application on cultivated and native plants: a review. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v.15, n.1, p.79-88, 2016.

SILVA, I.P.F.E.; JUNIOR, J.F.S.; PUTTI, F.F.; LATORRE, D.O.; SCHIMIDT, A.P.; LUDWIG, R. Herbicidas inibidores do fotossistema II – Parte I. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, Tupã, v.7, n.1, p.01-11, 2013.

SOUSA, B.T.; PEREIRA, A.E.S.; FRACETO, L.F.; OLIVEIRA, H.C.; DALAZEN, G. Effectiveness of nanoatrazine in post-emergent control of the tolerant weed *Digitaria insularis*. **Journal of Plant Protection Research**, 2020.

SOUSA, G.F.M.; GOMES, D.G.; CAMPOS, E.V.R.; OLIVEIRA, J.L.; FRACETO, L.F.; STOLF-MOREIRA, R.; OLIVEIRA, H.C. Post-emergence herbicidal activity of nanoatrazine against susceptible weeds. **Frontiers in Environmental Science**, v.6, p.1-12, 2018.

SOUZA, J.P.; PRADO, C.H.B.A. Influência de um bloqueador do transporte de elétrons na variação diurna da fotossíntese líquida e da fluorescência da clorofila. In: \_\_\_\_\_. **Fisiologia Vegetal: práticas em relações hídricas, fotossíntese e nutrição mineral**. Barueri: Manole. 2008. p,1-16.

SPADOTTO, C.A. **Influência das condições meteorológicas no transporte de agrotóxicos no ambiente**. Boletim da Sociedade Brasileira de Meteorologia, Abril/06, 2006.

STÜLP, M. **Desempenho agrônomo e produtividade na sucessão soja - milho safrinha em diferentes épocas de semeadura**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I.M.; MURPHY, A. (Org). **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6 ed. Porto Alegre: Artmed. 2017. 888p.

TAVELLA, L.B.; SILVA, Í.N.; FONTES, L.O.; DIAS, J.R.M.; SILVA, M.I.L. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.7, n.2, p.6-12, 2011.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Atrazine: Chemical Summary**. US EPA Archive Document. 12p. 2006.

VARGAS, L.; PEIXOTO, C.M.; ROMAN, E.S. **Manejo de plantas daninhas na cultura do milho**. Documentos online 61. Embrapa Trigo, 2006. 67p.

VARGAS, L.; ROMAN, E.S. **Resistência de plantas daninhas a herbicidas: conceitos, origem e evolução**. Documentos online 58. Embrapa Trigo, 2006. 27p.

VASCONCELOS, M.C.C.; SILVA, A.F.A.; LIMA, R.S. Interferência de Plantas Daninhas sobre Plantas Cultivadas. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.8, n.1, p.01-06, 2012.

VERMA, S.K.; DAS, A.K.; PATEL, M.K.; SHAH, A.; KUMAR, V.; GANTAIT, S. Engineered nanomaterials for plant growth and development: A perspective analysis. **Science of the Total Environment**, v.630, p.1413–1435, 2018.

WALKER, G.W.; KOOKANA, R.S.; SMITH, N.E.; KAH, M.; DOOLETTE, C.L.; REEVES, P.T.; LOVELL, W.; ANDERSON, D.J.; TURNEY, T.W.; NAVARRO, D.A. Ecological Risk Assessment of Nano-enabled Pesticides: A Perspective on Problem Formulation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.66, p.6480–6486, 2018.

WOODRUFF, M.A.; HUTMACHER, D.W. The return of a forgotten polymer- Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1217-1256, 2010.

YU Q., POWLES S. Metabolism-based herbicide resistance and cross-resistance in crop weeds: a threat to herbicide sustainability and global crop production. **Plant Physiology** v.166, n.3, p.1106-1118, 2014.