

HERBICIDA DE PRÉ-EMERGÊNCIA - OXIFLUORFEN

WALTER S. P. PEREIRA
ROHM AND HAAS BRASIL LTDA
CAIXA POSTAL - 39 – 06400 - BARUERI-SP

1. HISTÓRICO

A história de OXIFLUORFEN começou em 1972, quando um composto de número RH-2915 foi sintetizado no Centro de Pesquisa da ROHM AND HAAS CO. em Spring House. Durante as pesquisas de rotina, nas quais todos os compostos novos são ensaiados para muitos tipos de atividade biológica, o RH-2915 mostrou-se promissor como herbicida.

Mais adiante, realizaram-se nos E.U.A. ensaios com permissão governamental em estações experimentais e com cooperação dos agricultores.

Durante esse período de ensaios, ROHM AND HAAS conseguiu a informação requerida para solicitar o registro nos E.U.A., que, inclui dados de eficiência, os quais demonstram a atividade do químico como um herbicida; estudos toxicológicos, que mostraram os efeitos do produto em várias espécies de animais de laboratório e sua descendência; estudos ambientais, que dão fé do efeito do químico no ambiente, incluindo peixes e animais domésticos, e demais informações sobre resíduos, indicando se algum resíduo do produto permanece na produção.

Os experimentos estudados mostraram que o RH-2915 era um herbicida seguro e efetivo.

Em março de 1978, a ROHM AND HAAS fez uma solicitação à Agência de Proteção Ambiental (EPA) para obter o registro de RH-2915, agora conhecido como "GOAL", para uso em soja e milho nos E.U.A.. Estando a solicitação em processo de aprovação, a ROHM AND HAAS descobriu usos adicionais para o herbicida, tais como o controle efetivo das ervas como malva, que atacam os cultivos. Em maio de 1978, a Companhia solicitou um registro na Califórnia para o uso do produto em árvores frutíferas: damasco, pêssegos e ameixas que, todavia não haviam começado a dar frutos. GOAL recebeu seu registro um ano depois. Esse registro foi autorizado porque ele não implica estabelecer uma tolerância, o que é necessário somente no caso da cultura produzir alimento.

Ao mesmo tempo foi solicitado e concedido para GOAL em coníferas como *Pinus*.

Outro exemplo do GOAL como solucionador de problemas nos cultivos é seu êxito contra a "escova de bruxa", uma erva daninha que infesta os plantios de milho da Carolina do Sul e Carolina do Norte nos últimos 20 anos. Sob uma exceção de emergência concedida pela EPA, o GOAL é usado para o controle dessa erva desde 1978.

O GOAL é usado correntemente em 44 diferentes cultivos ao redor do mundo, sendo chamado o herbicida dos mil usos. Está registrado em um grande número de países e tem grandes possibilidades de uso na América Latina e na região do Pacífico.

No Brasil o GOAL tem sido experimentado em diferentes cultivos desde 1975/76, onde tem demonstrado excelentes perspectivas. O primeiro registro de GOAL no Brasil foi em outubro/1979, quando se conseguiu permissão para seu uso em café, soja, algodão, *Pinus* e *Euealyptus*, sendo que em maio 1983, foram obtidos registros para *citrus*, arroz cana-de-açúcar.

As primeiras experiências comerciais de GOAL no Brasil foram feitas em café em 1979, tendo o produto tido excelente desempenho com especial ênfase na implantação de novos cultivos. Em 1981, iniciaram-se as vendas para uso em reflorestamento, principalmente *Eucalyptus*, os quais têm se desenvolvido satisfatoriamente.

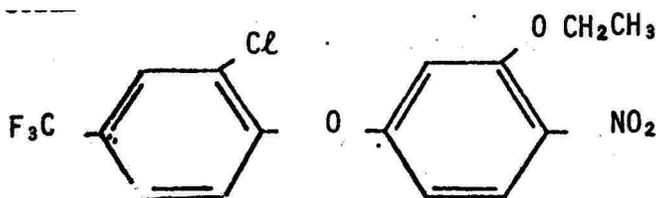
GOAL tem sido usado em algumas culturas como alho e cebola, apesar de ainda não ter sido registrado para as mesmas.

Na cultura do arroz, a primeira experiência comercial de GOAL, no Brasil foi na safra de 1983/84, em áreas do Projeto Rio Formoso, em Goiás. As aplicações nessas áreas corresponderam satisfatoriamente às expectativas.

2. PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

Quimicamente o GOAL é um herbicida do grupo dos difenileters (DPEs). Outras propriedades químicas e físicas são:

- NOME QUÍMICO: 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl) benzene
- NOME COMUM: Oxyfluorfen
- NÚMEROS DE CODIGOS: RH-2915; RH-915
- NOME COMERCIAL: GOAL
KOLTAR (Argentina)
- FÓRMULA ESTRUTURAL



- FÓRMULA EMPÍRICA: C₁₅H₁₁ClF₃NO₄
- PESO MOLECULAR: 361,72
- ESTADO FÍSICO: sólido cristalino laranja na temperatura ambiente
- DENSIDADE: 84-85°C
- PRESSÃO DE VAPOR: 2x10⁻⁶ mm Hg a 25°C
- SOLUBILIDADE: <0,1 ppm em água a 25°C
solúvel na maioria dos solventes orgânicos, a saber:
 - . Acetona - 72,5%
 - . Ciclohexanona - 61,5%
 - . Dimetilformamide - 75,0%
 - . Clorofórmio - 50 - 55%

Oxyfluorfen é muito pouco solúvel em água (< 0,1 ppm) e por isso dificilmente é lavado ou lixiviado no solo, sendo uma significativa vantagem nas regiões tropicais, onde altas precipitações são normais.

3. ATIVIDADE HERBICIDA

Apesar da crescente importância dos herbicidas difenileteres, relativamente poucas informações detalhadas estão disponíveis a respeito de como eles exercem seu efeito nas células vegetais. Estudos com traçadores radioativos indicam que o Oxyfluorfen é metabolizado excessivamente devagar nas plantas, mostrando que provavelmente o Oxyfluorfen seja o agente fitotóxico e não um seu metabolito. Todavia, GOAL pertence à classe dos DPEs, os quais requerem luz para ativar-se (MATSUNAKA, 1969). Esta avaliação pela luz foi também tomada como base para associar a fitotoxicidade dos DPEs ao processo de fotossíntese, porém isso não foi comprovado.

A inibição do transporte de elétrons e síntese de ATP tem sido demonstrada (LAMBER, et alii, 1979; MORELAND et alii, 1970). Porém, esses efeitos foram vistos somente em concentrações maiores que aquelas requeridas para morte de células e mutantes com grande diminuição da taxa fitossintética, todavia, permanecem sensíveis ao GOAL (FADOYMI & WARREN, 1969; MATSUNAKA, 1969).

Também tem sido postulada a ação dos DPEs nas membranas das células das plantas, causando vasamento do conteúdo das células, desorganização do balanço iônico das células e, finalmente, morte (PRENDERVILLE & WARREN, 1977). Tal escape de eletrólitos tem sido demonstrado, mas somente 12 horas após a aplicação do herbicida no tecido das folhas. Essa perda de íons é provavelmente um resultado da morte das células, e não a causa.

Em razão da importância dos DPEs estão sendo conduzidos estudos pela ROHM AND HAAS e por Universidades para determinar o mecanismo específico relacionado com a fitotoxicidade dos DPEs.

A atividade residual de GOAL é medida em meses e depende da dose de aplicação. Usualmente o efeito de uma simples aplicação de GOAL pode exceder a 6 meses. Por exemplo, com a dose de 4 l/ha, o efeito residual pode durar até 4 meses, quando há umidade adequada do solo.

A atividade pré-emergente de GOAL é dependente de adequada umidade do solo durante a aplicação. Particularmente por essa razão GOAL tem se mostrado especialmente ativo em culturas irrigadas.

GOAL adere fortemente as partículas do solo, formando uma barreira química nos primeiros centímetros da superfície do solo, que atua sobre as ervas daninhas que emergem, as quais morrem ao entrarem em contato com o herbicida. GOAL possui, ainda, "ação de vapor". Dessa forma, quando o solo se apresenta seco, existindo a emergência de ervas, assim que houver uma chuva ou irrigação, poderá haver morte dessas ervas através da referida ação.

GOAL tem também ação pós-emergente sobre gramíneas de 1 ou 2 folhas e sobre ervas largas com 4 ou 5 cm de desenvolvimento. Trabalhos realizados no Brasil mostram esta situação:

Controle pós-emergente de *Oxalis oxypetala* em *Citrus* com GOAL BR

Local: Limeira – SP

Data: 1980 (Exp. 3218020)

Materiais	KgIA/ha	% controle (4DAA)
GOAL BR	0,75	90
GOAL BR	1,00	86
GOAL BR	1,50	94
GOAL BR + Aterbane	0,75 + 0,25%	94
GOAL BR + Aterbane	1,00 + 0,25%	96
GOAL BR + Aterbane	1,50 + 0,25%	100
DIURON	2,40	4

Para ervas daninhas maiores, recomendam-se misturas de GOAL com outros herbicidas pós-emergentes, com o que se conseguem excelentes controles, incluindo algumas ervas problemas e mantendo o efeito residual de GOAL. Sem dúvidas, estas aplicações devem ser realizadas em estágios ideais para a ação dos herbicidas pós-emergentes e em condições que facilitem a chegada do GOAL à superfície do solo. Vários trabalhos de laboratório e de campo têm demonstrado a ação sinérgica de GOAL com paraquat.

Controle de arroz vermelho com GOAL BR em pré-plantio do arroz irrigado.

Local: São José dos Campos – SP

Data: 1984

Materiais	Dose (ℓ/ha)	% Controle (10 DAA)
Gramoxone	1,5	85
Gramoxone + GOAL BR	1,5 + 3,0	100
ROUNDUP	1,5	75
ROUNDUP + GOAL BR	1,5 + 3,0	100

Fonte: W. PEREIRA

Nesta condição de pós-emergência tardia das ervas daninhas, GOAL deve ser aplicado em sua dose normal requerida para o período residual desejado, sendo indicado nas culturas de café, *Citrus*, *Pinus* e *Eucalyptus*, misturá-lo com os seguintes herbicidas e doses:

PARAQUAT : 1,0 – 1,5 ℓ/ha
 MSMA : 2,8 – 4,2 ℓ/ha
 DALAPON : 2,4 – 3,5 Kg/ha
 GLIFOSATE : 0,8 – 1,7 ℓ/ha

Quando houver a incidência na área, de ervas problema para controle destes herbicidas, dos quais são requeridos doses maiores para seu controle, estas devem ser também usadas na mistura com o GOAL.

4. RESÍDUOS EM SOLO

De 1973 a 1977, foram realizados numerosos estudos sobre a possível contaminação do meio ambiente com GOAL, cujos resultados, serviram em parte, para que a EPA aprovasse a entrada desse herbicida no mercado dos E.U.A.

Os estudos demonstraram que GOAL se degrada por completo no solo, principalmente por ação da luz (fotólise), por evaporação e microbiana. Também se encontrou que os microorganismos do solo (bactérias, algas, fungos), incluindo os fixadores de N e os que participam na decomposição de celulose, amidos e proteínas, não são suscetíveis a GOAL, nas doses utilizadas normalmente para o controle de ervas daninhas. A meia vida de GOAL é de 36 - 46 dias.

Segundo experimentos realizados por W.D. Kelley e D.B. South da Auburn University, GOAL, nas doses usadas para o controle de ervas em *Pinus*, não afeta a micorriza. Estas doses chegam até pouco mais de 4 ilha.

A tabela a seguir ilustra a atividade de GOAL sobre alguns microorganismos.

Concentração mínima de GOAL para inibir importante microorganismos do solo (1).

Organismos (1)	CIM (ppm IA)
<u>Bactérias</u>	
- Azotobacter vinclaudif	> 1000
- Bacillus subtilis	1000
- Cellulomonas sp	1000
- Clostridium pasteurino	500-1000
- Pseudomonas aeruginosa	> 1000
- Pseudomonas fluorescens	> 1000
- Streptomyces albus	1000
<u>Fungos</u>	
- Aspergillus foetidus	> 1000
- Cheatomium globosum	> 1000
<u>Alga</u>	
- Nostoc sp.	1000

(1) Fixadores de N, degradadores de celulose, amido e proteínas

5. MOBILIDADE NO SOLO

Uma das características mais importantes do GOAL, na prática, é sua forte absorção nas partículas do solo, nas suas camadas mais superficiais. Esta característica e o fato de ser quase insolúvel em água dão ao GOAL uma alta margem de segurança no que se refere à contaminação ambiental, por ser altamente resistente à lixiviação e à lavagem, o que reduz de forma considerável os riscos de que o produto chegue às correntes de água. GOAL fica na camada superficial do solo e ali se decompõe, sem deixar resíduos perigosos.

Na tabela seguinte são mostrados os resultados de um estudo de percolação em 4 diferentes solos, submetidos a uma irrigação de 20 polegadas de água em 40 horas.

Profundidade da coluna	Porcentagem de 14C Recuperado			Areia
	Franco limoso	Franco arenoso	Franco argiloso	
0 – 2”	100	99,9	99,1	69,4
2 – 4”	0	0,1	0,9	23,6
4 – 6”	0	0	0	6,5
6 – 9”	0	0	0	0,5
9 – 12”	0	0	0	0

Como se observa, em solos francos, GOAL fica nas primeiras poelgadas do solo. Em areia, o produto alcança maior profundidade, porém quase que todo ele é encontrado nas 6” superiores. Os resultados foram obtidos com uma irrigação exagerada, quase não se dá na prática. Sob condições normais de irrigação ou de chuva, mesmo em regiões de alta pluviosidade, pode-se supor que a percolação de GOAL seja ainda menor.

Convém ressaltar aqui que GOAL fica nas camadas superiores do solo, formando uma barreira que alcança alguma profundidade, porém sem formar uma película superficial, como ocorre com outros herbicidas, a qual se pode romper facilmente. É possível caminhar ou movimentar equipamentos sobre os solos tratados com GOAL, sem que afete a barreira química que o herbicida forma. Devido ao exposto, os melhores resultados com GOAL em pré-emergência são obtidos com aplicações superficiais. Os trabalhos de incorporação diminuem os efeitos do produto, porém, em alguns casos em tratamento de pré-plantio ou pré-transplante, pode-se fazer certa remoção do solo tratado, sem afetar os resultados de forma importante.

6. RESÍDUOS EM CULTURAS DE ROTAÇÃO

Realizaram-se estudos em diferentes cultivos de grãos, hortaliças folhosas e com colheitas de raízes, sem que fossem encontrados resíduos perigosos de GOAL. Foram sempre inferiores a 0,05 ppm.

7. RESÍDUOS DE GOAL NA ÁGUA

Os estudos realizados demonstraram que GOAL não se acumula na água. O herbicida se degrada pela ação da luz e por evaporação, sem deixar resíduos, tanto no solo como na água. Sem dúvida, devem-se tomar precauções para evitar a contaminação de depósitos e correntes de água.

As tabelas a seguir mostram resultados de análises de resíduos de GOAL quando aplicado diretamente na água, em plantio de arroz em Santa Catarina – Brasil.

Resíduos de GOAL na água de inundação com aplicação no sistema benzedura.
Local: Camboriu-SC (Exp. 3298316)

Dose	PPB (Dias após aplicação)			
	0	5	10	11
0,240	8	0	0	0
0,480	2	0	0	0

Resíduos de GOAL na água de inundação com aplicação pelo sistema de benzedura.
Local: Itajaí-SC (Exp. 3298319)

Dose	PPB (Dias após aplicação)			
	0	5	10	11
0,240	3	0	0	0
0,480	24	0	0	0

8. TOXICOLOGIA

8.1. Toxicologia aguda

Estudo de toxicidade aguda foram conduzidos com GOAL técnico e produto formulado.

a) <u>Oral</u>	<u>Técnicos</u>	<u>Formulado</u>
Ratos LD ₅₀	> 5.000 mg/kg	3.150 mg/kg
Cães LD ₅₀	> 5.000 mg/kg	

b) <u>Dérmica</u>		
Coelhos LD ₅₀	> 10.000 mg/kg	> 5.000 mg/kg

c) <u>Irritação primária da pele</u>		
Coelhos	Leve	Moderada

d) <u>Irritação dos olhos</u>		
Ratos	Leve.moderada	Severa
Coelhos		

e) <u>Inalação</u>		
Ratos	Não houve sinal de toxicidade (2 horas de exposição com vapor)	> 22,64 mg/l

GOAL é classificado na Classe II com rótulo amarelo

8.2. Estudos subcrônicos de toxicidade

Foram desenvolvidos estudos de alimentação de ratos e cães por 90 dias. Não foram observados efeitos com níveis de 1000 e 400 ppm para ratos e cães, respectivamente. Estes níveis de alimentação sem efeito são equivalentes aproximadamente

a 65 e 85 mg/kg de peso vivo para ratos machos e fêmeas, respectivamente, e a 16 mg/kg de peso vivo para cães, de GOAL ingerido na alimentação.

8.3. Estudos de reprodução

a) Teratologia (ratos): GOAL não foi teratogênico em ratos a 1000 mg/kg oralmente.

b) Estudos de reprodução/teratologia por três gerações: Não se observaram efeitos adversos no comportamento reprodutivo, desenvolvimento do embrião/feto, nem no comportamento neonatal, através de 3 gerações, em ratos alimentados com dietas que continham 100 ppm de GOAL (8 - 10 mg/ kg/dia).

8.4. Estudos crônicos/oncogênicos

a) Estudo de alimentação com ratos por 24 meses: GOAL não foi carcinogênico. Não se observaram efeitos tóxicos com uma dose de 40 ppm na dieta alimentar.

b) Estudos de alimentação em camundongos por 20 meses: GOAL não foi carcinogênico. Não se observaram efeitos tóxicos com doses de 2 ppm na dieta.

c) Estudos de alimentação em cães por 24 meses: Não se observaram efeitos tóxicos com doses de 100 ppm na dieta.

Em conclusão, GOAL não representa risco importante para o homem e os animais.

9. GOAL NAS CULTURAS

9.1. Culturas registradas no Brasil

-Café

Em café, GOAL deve ser utilizado em doses de 2-6l/ha, podendo ser aplicado sozinho (pré ou pós-emergência inicial) ou em misturas com herbicida pós-emergentes, quando as ervas estiverem em estágio avançado de pós-emergência. Neste tipo de tratamento, deve-se tomar o cuidado de aplicar a mistura segundo as recomendações do fabricante do produto associado ao GOAL, observando que as condições de tamanho das ervas sejam tais que possibilitem a chegada do GOAL ao solo. Caso as ervas estejam muito desenvolvidas, ou em população muito densa, recomenda-se que se faça uma roçada antes da aplicação. Em café novo, onde GOAL tem tido excelente penetração, deve-se aplicar o GOAL logo após o transplante das mudas, sendo que, a partir da terceira semana de transplante, as aplicações devem ser feitas em jato semi-dirigido, evitando contato do produto com as folhas mais tenras. As aplicações devem ser feitas em faixas, para maior economia e a fim de evitar riscos em áreas de maior declividade.

-Pinus e Eucalyptus

Na implantação de povoamentos de *Pinus* e *Eucalyptus*, GOAL pode ser usado em doses de 3 a 6 l/ha, aplicando-se em pré-emergência das ervas daninhas. As aplicações devem ser feitas preferencialmente em pós-transplante das mudas, podendo-se,

porém, realizá-las em pré-transplante, tomando-se o cuidado de remover o mínimo possível de solo da cova durante o transplante. As aplicações devem ser feitas em faixas, para maior economia e contenção de erosão.

- Citrus

É: recomendado o uso de GOAL em doses de 3 a 6 l/ha em pré-emergência das ervas daninhas, desde viveiros até plantios estabelecidos. Em viveiros é importante observar a não aplicação do produto logo após a enxertia, devido às folhas oriundas das borbulhas serem demais tenras e sensíveis ao produto. Em condições de estabelecimento de pomares ou em pomares jovens, as aplicações devem ser feitas em coroamento. Em pomares adultos, as aplicações devem ser feitas em faixas.

- Algodão

GOAL é recomendado na cultura de algodão, na dose de 2 a 3 l/ha, sendo a aplicação realizada por ocasião do último cultivo (\pm 90 dias após a emergência), após o mesmo, utilizando-se equipamentos com jato dirigido.

- Cana-de-açúcar

Apesar de registrado para cana-de-açúcar, nenhum esforço comercial tem sido feito para a introdução do GOAL neste cultivo, principalmente devido ao alto custo, relativo aos herbicidas hoje utilizados. Recomenda-se o uso de GOAL, na dose de 2,5 l/ha, em pré-emergência das ervas daninhas, logo após o plantio dos toretes, com aplicação em área total.

- Soja

Apesar de não ser utilizada comercialmente, GOAL está registrado nesse cultivo, sendo recomendado nas doses de 1-2 l/ha em pré-emergência total, ou 1,5 a 2,5 l/ha em pré-plantio incorporado.

- Arroz

Neste cultivo GOAL pode ser utilizado em diferentes segmentos a saber: a) pré-plantio para o controle de arroz vermelho; b) sistema de benzedura para controlar arroz vermelho e outras ervas; c) pré-emergência convencional, para o controle de amplo espectro; d) como complemento à aplicação de propanil.

No segmento a), o produto é aplicado 12-15 dias antes do plantio em doses de 3 - 4 l/ha, devendo ser misturado com ROUNDUP (1,5 l/ha) ou Gramoxone (1,5 l/ha), sendo que a semeadura deverá ser feita preferencialmente com semente, pré-germinada e sem incorporação.

No segmento benzedura, GOAL deve ser usado na dose de 1 l/ha, sendo aplicado na água de inundação, seguindo sistema sugerido pela EMPASC-SC.

Em pré-emergência tradicional, GOAL deve ser aplicado na dose de 1,2 l/ha, até 3 dias após o plantio, devendo manter o solo sempre úmido.

Como complemento às atividades do propanil, GOAL deve ser usado na formulação granulada, sendo distribuído na água de inundação, na dose de 0,2 kg IA/ha.

10. PLANTAS DANINHAS CONTROLADAS POR GOAL

A seguir são enumeradas as espécies de invasores, no Brasil, controladas por GOAL BR, quando aplicado em condições de pré-emergência ou pós-emergência precoce.

A eficácia no controle está na dependência da dose, existindo algumas plantas daninhas que requerem doses maiores para serem controladas. Com novos estudos e mais aplicações de GOAL outras espécies poderão fazer parte da lista abaixo:

FOLHAS LARGAS

Corde de viola	: <i>Ipomea</i> spp.
Caruru	: <i>Amaranthus</i> spp.
Picão preto	: <i>Bidens pilosa</i>
Picão branco ou Fazendeiro	: <i>Galinsoga parviflora</i>
Beldroega	: <i>Portulaca oleracea</i>
Mostarda	: <i>Brassica campestris</i>
Nabiça	: <i>Raphanus raphanistrum</i>
Guanxuma	: <i>Sida</i> spp
Carrapicho de carneiro	: <i>Acanthospermum hispidum</i>
Carrapicho rasteiro	: <i>Acanthospermum australe</i>
Poaia branca	: <i>Richardia brasiliensis</i>

GRAMÍNEAS

Capim marmelada ou papua	: <i>Brachiaria plantaginea</i>
Capim colchão ou milha	: <i>Digitaria sanguinalis</i>
Capim carrapicho	: <i>Cenchrus echinatus</i>
Capim pé-de-galinha	: <i>Eleusine indica</i>
Capim colônia	: <i>Panicum maximum</i>
Capim arroz, jaú, capituva	: <i>Echinochloa</i> spp.