

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA ABATTI

**DESENVOLVIMENTO DE BIO-HERBICIDA À BASE DE ÁCIDO PIROLENHOSO E
ÓLEO DE *PINUS*: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
FITOTÓXICO.**

PATO BRANCO

2026

LARISSA ABATTI

**DESENVOLVIMENTO DE BIO-HERBICIDA À BASE DE ÁCIDO PIROLENHOSO E
ÓLEO DE *PINUS*: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
FITOTÓXICO**

**Development of a Bioherbicide Based on Pyroligneous Acid and Pine Oil:
Characterization and Evaluation of Phytotoxic Potential**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Prof. Dra. Sirlei Dias Teixeira
Coorientador: Prof. Dr. Michelangelo Muzell Trezzi.

PATO BRANCO

2026



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco**



LARISSA ABATTI

**DESENVOLVIMENTO DE BIO-HERBICIDA À BASE DE ÁCIDO PIROLENHOSO E ÓLEO DE PINUS:
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FITOTÓXICO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 26 de Fevereiro de 2026

Dr. Henrique Von Hertwig Bittencourt, Doutorado - Universidade Federal da Fronteira Sul (Uffs)

Dr. Michelangelo Muzell Trezzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/02/2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Noemi e Senio, pelo apoio e incentivo incondicional; ao meu irmão Lucas, pelos conselhos e brincadeiras; e à minha irmã Laura, que, além de dividir todos os momentos da vida, dividiu também este momento de dúvidas e ansiedades, sem nunca deixar de me ouvir e incentivar.

Agradeço a orientação da Prof. Dra. Sirlei Dias Teixeira, que desde a graduação me ensinou a trilhar esse caminho, obrigada pela paciência, acolhimento, dedicação e por todo ensinamento que levarei para a vida.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Michelangelo Muzell Trezzi e aos meus colegas de pesquisa da Agronomia (PPGAG), por toda a paciência, ajuda, instruções e conhecimento compartilhados sempre que precisei.

Aos meus amigos Jaqueline, Maria Eduarda, Marieli e Vilson, que me acompanharam e me fizeram chegar até aqui, mesmo nos momentos de ausência, sem vocês o caminho teria sido muito mais difícil.

A UTFPR *campus* Pato Branco, pela disponibilização da estrutura e dos materiais necessários para que fosse possível realizar esse trabalho. Também, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que de alguma forma colaboraram.

RESUMO

O uso de produtos naturais (PN) como alternativas aos herbicidas convencionais representa uma tendência crescente, motivada pela busca por estratégias mais sustentáveis e pela redução dos impactos associados aos agroquímicos sintéticos. Neste trabalho, avaliou-se a associação entre dois PNs: ácido pirolenhoso (AP), oriundo da indústria carvoeira, e o óleo de *Pinus* (OP), além do adjuvante (TW80), com objetivo de verificar características físico-químicas e o potencial herbicida dessa mistura. Em adição, o perfil químico do óleo essencial de pinus (OEP) e de um óleo de *Pinus* (OP65), que foram utilizados nos testes, foram analisados via cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM). Dentre os componentes majoritários do OP65, α -terpineol se apresentou mais abundante (40,33%), seguido de terpinoleno (18,06%), silvestreno (9,44%) e *o*-cimeno (5,9%). Já para o OEP, α -pineno 44,25%, β -pineno 20,40%, δ -3-careno 17,83% e limoneno (9,63%) foram encontrados em maiores quantidades. Para as soluções, estabeleceu-se a proporção de 17% de adjuvante para 83% de PN (considerando proporção de 1 AP :1 OP65) considerando 50 L de PN para 150 L de calda, para preparar seis doses (10, 25, 40, 55, 70 e 85% v/v), que passaram por testes físico-químicos de densidade, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial e pH (esse último medido semanalmente). Para avaliação do potencial herbicida, foi utilizado água destilada como controle “solução 0%”, além do “controle adjuvante” com a menor dose de adjuvante utilizada nas concentrações (5,1 mL para 294,90 mL de água destilada). Maior condutividade elétrica observada na concentração 40% (v/v), maior viscosidade verificada nas soluções 85% (v/v). Comportamento do pH foi constante entre os dias e entre as concentrações, apresentando médias entre 2,83 a 3,16, gerando um perfil ácido, o que favorece a penetração do bio-herbicida nas cutículas foliares. Densidade diminuiu com o aumento da concentração, atingindo valores de 0,980 (g mL⁻¹), mesmo padrão observado para tensão superficial. As avaliações fitotóxicas seguiram o intervalo de 3, 7, 14, 21 e 28 DAA, em espécies *Bidens pilosa* (picão preto) e *Eragrostis plana* Nees (capim-annoni) em casa de vegetação. Possível observar efeito logo após aplicação, ao 3 DAA, com maior dano, em ambas as espécies, ao 14 DAA. Nas semanas seguintes as plantas de *E. plana* atingiram níveis altos de recuperação, enquanto, *B. pilosa* apresentaram 100% de controle nas concentrações 55 e 70% (v/v) e cerca de 56,25% na dose 85% (v/v) mostrando níveis de regeneração em algumas plantas. Essa formulação pode ser considerada uma alternativa de bio-herbicida, principalmente para *B. pilosa*. A partir desses resultados promissores, avaliações complementares realizadas em ambientes menos controlados, como diretamente no campo, podem auxiliar na comprovação da eficiência do bio-herbicida.

Palavras-chave: produtos naturais; potencial herbicida; propriedades físico-químicas; sustentabilidade.

ABSTRACT

The use of natural products (NPs) as alternatives to conventional herbicides represents a growing trend, driven by the search for more sustainable strategies and the reduction of impacts associated with synthetic agrochemicals. In this study, the association between two NPs, pyroligneous acid (PA), derived from the charcoal industry, and pine oil (PO), as well as an adjuvant (TW80), was evaluated in order to assess the physicochemical characteristics and herbicidal potential of this mixture. In addition, the chemical profiles of pine essential oil (EOP) and pine oil (PO65), used in formulation tests, were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). Among the major components of PO65, α -terpineol was the most abundant (40,33%), followed by terpinolene (18,06%), sylvestrene (9,44%), and *o*-cymene (5,9%). For EO, α -pinene (44,25%), β -pinene (20,40%), δ -3-carene (17,83%), and limonene (9.63%) were found in higher amounts. For the solutions, a proportion of 17% adjuvant to 83% NP was established, considering a 1 PA:1 PO65 ratio, using 50 L of NP in 150 L of spray solution to prepare six doses (10, 25, 40, 55, 70, and 85% v/v), which were subjected to physicochemical tests of density, viscosity, electrical conductivity, surface tension, and pH, the latter measured weekly. For evaluation of herbicidal potential, distilled water was used as the control (“0% solution”), in addition to an “adjuvant control” containing the lowest adjuvant dose used in the formulations (5.1 mL in 294,90 mL of distilled water). The highest electrical conductivity was observed at the 40% (v/v) concentration, while the highest viscosity occurred in the 85% (v/v) solutions. pH behavior was constant over time and across concentrations, with mean values between 2,83 and 3,16, indicating an acidic profile, which favors penetration of the bioherbicide through leaf cuticles. Density decreased with increasing concentration, reaching values of 0.980 g mL⁻¹, following the same trend observed for surface tension. Phytotoxicity evaluations were conducted at 3, 7, 14, 21, and 28 days after application (DAA) in *Bidens pilosa* (spanish needle) and *Eragrostis plana* Nees (south African lovegrass) under greenhouse conditions. Effects were observed shortly after application, at 3 DAA, with greater damage to both species at 14 DAA. In subsequent weeks, *E. plana* plants showed high recovery, whereas *B. pilosa* showed 100% control at the 55 and 70% (v/v) concentrations and approximately 56.25% at the 85% (v/v) dose, indicating regrowth in some plants. This formulation can be considered a potential bioherbicide alternative, particularly for *B. pilosa*. Based on these promising results, complementary evaluations conducted in less controlled environments, such as directly in the field, may help confirm the efficiency of the bioherbicide.

Keywords: natural products; herbicidal potential; physicochemical properties; sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Planta de <i>Bidens pilosa</i>	20
Figura 2 - Infestação de <i>E. plana</i> em plantação de forragem.	22
Figura 3 - Frações de AP: Bruto, decantado e destilado, respectivamente.	24
Figura 4 - Coleta do AP em Carvoaria Citromax®.	25
Figura 5 - Plantação de <i>Pinus taeda</i>	30
Figura 6 - Representação de nanoemulsões água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W).	35
Figura 7 - Fluxograma das atividades realizadas.	40
Figura 8 - Estruturas das moléculas majoritárias encontradas nas duas amostras do OE de pinus.	50
Figura 9 - Cromatogramas das duas amostras comerciais de óleo de pinus....	51
Figura 10 - Testes da homogeneidade a) somente AP + OE; b) mistura OE, AP, água e TW20.	57
Figura 11 - Formulações testes logo após preparadas enumeradas de 2 a 12, correspondem às quantidades presentes na Tabela 3.	59
Figura 12 - Formulação número 13: a) logo após o preparo; b) 2 horas após preparo; c) 24 horas após preparada.	60
Figura 13 - Formulação 12: a) 7 dias em repouso sem agitação; b) 7 dias em repouso após agitação; c) Após agitação e permanecer em repouso; d) Em repouso por 10 minutos após agitação.	60
Figura 14 - Formulação número 13: a) Teste repetido 10 dias depois; b) Repetido 21 dias depois.	61
Figura 15 - Todas as concentrações (ordem decrescente (% v/v)) 4h após o preparo.	62
Figura 16 - Soluções mantidas em repouso por 3 dias apresentando leve separação de fases.	63
Figura 17 - Soluções em: a) repouso por 7 dias; b) Logo após breve agitação.	64
Figura 18 - Soluções das diferentes concentrações em: a) repouso por 40 dias; b) logo após agitação.	65
Figura 19 - Gráfico do efeito da concentração do bio-herbicida sobre a condutividade elétrica	66
Figura 20 - Gráfico de comparação de médias variável viscosidade.	68
Figura 21 - Variação do pH em função das concentrações (% v/v) ao longo dos dias de avaliação.	72
Figura 22 - Boxplot de densidade (g mL^{-1}) em função das concentrações (% v/v).	74
Figura 23 - Boxplot de tensão superficial (N m^{-1}) em função das concentrações (% v/v).	76
Figura 24 - Curvas dose–resposta de altura de plantas aos 3 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos às diferentes concentrações do bio-herbicida.	78
Figura 25 - Curvas dose–resposta da altura de plantas aos 7 DAA de a) capim-annoni e b) picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	79
Figura 26 - Curvas dose–resposta da altura de plantas aos a) 14 DAA e b) 21 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida	80
Figura 27 - Curvas dose–resposta da altura de plantas aos 28 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	81

Figura 28 - Curvas dose–resposta do número de folhas aos 3 DAA de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	83
Figura 29 - Curvas dose–resposta da variável número de folhas por planta aos a) 7 DAA, b) 14 DAA, c) 21 DAA e d) 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	84
Figura 30 - Plantas: a) capim-annoni; b) picão preto; submetidas a concentração de 55% v/v de bio-herbicida a base de AP e OP65 logo após aplicação.	87
Figura 31 - Curvas dose–resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos 3 DAA de avaliação de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	88
Figura 32 - Avaliação visual de: a) capim-annoni e b) picão preto submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida a base de AP e OP65 aos 3 DAA. ..	89
Figura 33 - Curvas dose–resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos a: 7 DAA e b) 14 DAA de avaliação de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	90
Figura 34 - Plantas de capim-annoni e picão preto aos a) 7 DAA e b) 14 DAA, submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida.	92
Figura 35 - Curvas dose–resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos 21 e 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	93
Figura 36 - Plantas de a) capim-annoni e b) picão preto aos 28 DAA, submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida.	94
Figura 37 - Curva dose–resposta da variável “comprimento de raiz” por planta aos 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	96
Figura 38 - Curva dose–resposta da variável “biomassa seca da parte aérea” aos 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de BHL de diferentes tensoativos.	37
Tabela 2 - Escala de Frans (1986).	46
Tabela 3 - Identificação do perfil químico de duas amostras comerciais de óleo de Pinus.	49
Tabela 4 - Formulações testadas apresentando as proporções de OE, AP e adjuvantes, utilizadas nos testes.....	57
Tabela 5 - Proporção das matérias primas utilizadas no preparo das soluções.	61
Tabela 6 - Análise de variância variável condutividade.....	65
Tabela 7 - Análise de variância viscosidade.....	67
Tabela 8 - Análise de variância de medidas repetidas para o pH em função da concentração e do dia de avaliação.	70
Tabela 9 - Comparações dos pares usando testes t pareados - Dias.	70
Tabela 10 - Comparações dos pares usando testes t pareados - Concentrações.	71
Tabela 11 - Resumo da análise de variância para “Altura de planta” ao longo do experimento.....	78
Tabela 12 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 3 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 13 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 7 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 14 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 14 e 21 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	81
Tabela 15 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	82
Tabela 16 - Resumo da análise de variância para “Número de folhas” por planta ao longo do experimento.....	82
Tabela 17 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre variável número de folhas por planta de espécies capim-annoni e picão preto 3 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida. ..	83
Tabela 18 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre a variável número de folhas por planta de espécies capim-annoni e picão preto 7 DAA, 14, 21 e 28 DAA utilizando-se as diferentes concentrações do bio-herbicida.	85
Tabela 19 - Resumo da análise de variância para porcentagem de controle ao longo do experimento.....	86
Tabela 20 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre os níveis de controle por planta de espécies Capim-annoni e Picão preto 3 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.....	88
Tabela 21 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre nível de controle de espécies capim-annoni e Picão preto aos 7 e 14 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	90
Tabela 22 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre nível de controle de espécies capim-annoni e picão preto aos 21 e 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	93
Tabela 23 - Resumo da análise de variância para “comprimento de raiz” aos 28 DAA.	95

Tabela 24 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre comprimento de raiz de espécies capim-annoni e picão preto aos 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	96
Tabela 25 - Resumo da análise de variância para “Biomassa seca das raízes e da parte aérea” aos 28 DAA.	97
Tabela 26 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre biomassa seca da parte aérea de espécies capim-annoni e picão preto aos 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Ácido Pirolenhoso
CMC	Concentração Micelar Crítica
BHL	Balanço Hidrofílico–Lipofílico
DAA	Biomassa Seca das raízes
BMSR	Biomassa seca da parte aérea
BMSPA	Dias após aplicação
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
OE	Óleo Essencial
OP	Óleo de Pinus
OP65	Óleo De Pinus 65%
OEP	Óleo Essencial De Pinus
QNP	Química de Produtos Naturais
NBR	Normas Brasileiras
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos específicos	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Produtos Naturais	16
3.2	Alelopatia e os bioherbicidas	17
3.2.1	Características de Bidens pilosa (picão preto)	20
3.2.2	Características de Eragrostis plana Nees (capim-annoni)	21
3.3	Ácido Pirolenhoso	23
3.3.1	Obtenção e aplicações	24
3.4	Características dos óleo oriundos de Pinus	29
3.4.1	Óleo essencial de pinus	30
3.4.2	Óleo do pinho	32
3.5	Adjuvantes	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	Fluxograma das atividades	40
4.2	Análises físico-químicas	40
4.2.1	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	40
4.2.2	Formulações	41
4.2.3	Condutividade elétrica	42
4.2.4	pH	42
4.2.5	Densidade	42
4.2.6	Tensão superficial	43
4.2.7	Viscosidade	44
4.3	Potencial Herbicida	45
4.3.1	Pós-emergência	45
4.4	Análises estatísticas	46
4.4.1	Variáveis físico-químicas	46
4.4.2	Variáveis agronômicas	47
4.4.3	Uso de curvas dose-resposta para avaliar a eficiência de produtos naturais	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Identificação dos Óleos de Pinus	49
5.2	Formulações e solubilidade	54
5.3	Análises das propriedades Físico-Químicas	65
5.3.1	Condutividade elétrica	65

5.3.2	Viscosidade	67
5.3.3	pH.....	69
5.3.4	Densidade	73
5.3.5	Tensão superficial.....	75
5.4	Potencial herbicida	77
5.4.1	Altura de Planta	77
5.4.2	Número de folhas por planta.....	82
5.4.3	Níveis de controle	86
5.4.4	Comprimento de raiz	95
5.4.5	Biomassa seca das raízes e parte aérea.....	96
6	CONCLUSÃO	101
7	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A alelopatia é definida como a interação bioquímica entre plantas, na qual uma pode exercer influência sobre o crescimento, desenvolvimento e germinação de outra. Essa influência pode ser positiva, negativa ou neutra, dependendo das substâncias liberadas pelas plantas e das condições ambientais (Kong *et al.*, 2019). Em muitos casos, a interferência negativa resulta em efeitos prejudiciais, afetando principalmente plantas de interesse agrícola.

Plantas invasoras, denominadas como daninhas, representam grande impacto para o meio ambiente. Elas podem causar danos severos à biodiversidade, ao competir com espécies nativas por recursos essenciais como água, luz e nutrientes. No Brasil, as espécies invasoras são relacionadas como a segunda maior causa de extinção de espécies cultivadas de interesse econômico, ficando atrás apenas da poluição (Fulgêncio-Lima *et al.*, 2021). Diante desse cenário, o controle dessas plantas torna-se uma questão urgente, com o uso de agroquímicos sendo uma das estratégias mais comuns para o manejo.

Entretanto, o uso indiscriminado de herbicidas convencionais tem gerado sérios impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Segundo (Zhou; Li; Achal, 2025), esses produtos estão associados diretamente a doenças graves, como câncer, diabetes, problemas respiratórios, neurológicos e reprodutivos. Estão fortemente atrelados à contaminação de solos, lençóis freáticos e afetam a fauna e flora local, tornando seu uso insustentável a longo prazo (Agostini *et al.*, 2020). A aplicação excessiva de defensivos agrícolas não só contribui para a degradação do solo e à poluição ambiental, mas também favorece o desenvolvimento da resistência das plantas daninhas, tornando o manejo mais difícil e exigindo doses cada vez mais altas de herbicidas (Motmainna *et al.*, 2021).

Segundo Westwood *et al.*, (2018), um caminho para resolver essas problemáticas está ligado à descoberta e desenvolvimento de novos herbicidas oriundos de produtos naturais, produtos de microrganismos ou de plantas, sabendo-se que, apenas uma pequena fração desses recursos naturais já foi avaliada quanto à atividade herbicida. Dessa forma, certificar essas propriedades, se constitui em futuro benéfico para a sustentabilidade da agricultura.

Neste contexto, o ácido pirolenhoso (AP) surge como uma alternativa promissora para o controle de plantas daninhas. Trata-se de um líquido aquoso de

coloração marrom-avermelhada, obtido por meio da pirólise da madeira (Cândido *et al.*, 2023). Comumente denominado ácido pirolenhoso, vinagre de madeira ou licor pirolenhoso, o AP é gerado pela condensação da fumaça resultante da carbonização da madeira, é constituído por uma variedade de substâncias orgânicas, geradas durante o processo. A quantidade e a variedade dessas substâncias varia conforme o tipo da matéria prima utilizada (Campos, 2018).

Seguindo a premissa da substituição de produtos sintéticos por alternativas naturais, outra possibilidade são os compostos voláteis (como óleos essenciais e outros produtos vegetais), que têm se destacado de forma promissora. Nos últimos anos, tem crescido o número de pesquisas voltadas aos OEs e suas aplicações biotecnológicas, incluindo o potencial fitotóxico, atividade que se refere à capacidade de provocar alterações, lesões e estresse nas plantas, como clorose, necrose, redução do crescimento ou morte de tecidos. Quando aplicados no manejo de plantas daninhas, podem atuar como herbicidas naturais. Nesta pesquisa, o foco será nos produtos obtidos a partir de plantas de *Pinus*: o óleo essencial de *Pinus* (OE) e o óleo de *Pinus* (OP), que apresentam perfis químicos distintos em função dos diferentes métodos de extração. Estudos atribuem tanto ao OE, quanto ao OP propriedades antimicrobianas, inseticidas, fitotóxicas (Khaleel; Tabanca; Buchbauer, 2018; Ulukanli *et al.*, 2014) e herbicidas (Amri *et al.*, 2017; Giepen; Neto; Köpke, 2014).

Não foram encontrados na literatura relatos da associação do AP ao OP, e, considerando a crescente busca por soluções mais sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente, essa junção pode representar uma alternativa para o controle de plantas invasoras. Dessa forma, este trabalho visa avaliar a utilização de diferentes formulações de AP em associação ao óleo de pinus 65% (OP65) com adjuvantes (TW20, TW80 e o SP80), realizando análises de algumas propriedades físico-químicas, bem como análises de fitotoxicidade das formulações. Além disso, para elucidar as características do OE de pinus, e do OP65, foi realizada a caracterização química por meio de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

2 OBJETIVOS

Avaliar o potencial fitotóxico e analisar as propriedades físico-químicas de formulações entre ácido pirolenhoso e óleo de pinus, visando sua aplicação como bio-herbicida.

2.1 Objetivos específicos

- Analisar o perfil químico das amostras de óleo essencial de *Pinus* e de óleo de *Pinus* 65%, por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM);
- Identificar a melhor formulação da associação entre óleo essencial de *Pinus* com ácido pirolenhoso e adjuvantes, em relação à solubilidade, e selecioná-las para os demais testes;
- A partir da melhor formulação em relação a solubilidade e compatibilidade, determinar a faixa de concentração das soluções para os testes físico-químicos e de potencial herbicida;
- Caracterizar as formulações entre ácido pirolenhoso, óleo de *Pinus* 65% e adjuvantes, por meio das análises físico-químicas de pH, viscosidade, densidade, tensão superficial e condutividade elétrica;
- Avaliar o comportamento da formulação como bio-herbicida em plantas daninhas: picão preto (*Bidens pilosa* L.) e capim-annoni (*Eragrotis plana* Nees) em casa de vegetação através de ensaio em pós – emergência.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Produtos Naturais

Moléculas originadas de fontes naturais que dão origem a compostos bioativos com ampla aplicabilidade em diferentes áreas, são classificadas como produtos naturais. Esses compostos têm sido utilizados desde a antiguidade, diversos registros históricos demonstram que os seres humanos utilizavam extratos vegetais em cosméticos, aditivos alimentares, suplementos para a saúde, tingimento de tecidos e de pele, entre outras aplicações, muitas dessas práticas continuam sendo utilizadas até os dias atuais, mas adaptadas a níveis industriais (Zou; Tang; Li, 2025).

A química dos produtos naturais (QPN) tem como foco a obtenção de metabólitos produzidos por organismos vivos e que podem apresentar princípios ativos importantes. Os avanços relacionados à QPN envolvem novos métodos de extração, isolamento, purificação e a identificação de compostos, e têm ajudado de maneira significativa na descoberta de novos metabólitos com propriedades biológicas (Sasidharan *et al.*, 2010; Zhang; Lin; Ye, 2018).

As espécies vegetais em especial, produzem grande quantidade de compostos orgânicos, os quais podem ser classificados como metabólitos primários e secundários (Borges; Amorim, 2020). Esses compostos são essenciais para a manutenção da vida das plantas e se dividem em duas classes, os metabólitos que desempenham funções associadas ao crescimento, desenvolvimento, em todas as funções estruturais e vitais das plantas, são pertencentes ao metabolismo primário. Enquanto que os metabólitos secundários, também chamados de metabólitos especializados, desempenham funções específicas, atuando na defesa e na sobrevivência contra fatores bióticos e abióticos, aos quais as plantas podem estar sujeitas, como na defesa contra predadores, microrganismos patógenos e radiação UV. Além disso, principalmente os metabólitos secundários voláteis, os óleos essenciais, podem atuar na atração de polinizadores.

O Brasil, por sua vasta biodiversidade, abriga milhares de espécies de plantas, muitas das quais ainda não foram catalogadas e estudadas de maneira aprofundada. Essas plantas representam um enorme potencial para a descoberta de novos princípios ativos, com possibilidades para o desenvolvimento de novos fármacos, e até defensivos agrícolas, entre outros produtos que podem impulsionar a inovação química e tecnológica no país (Filho, 2010).

O surgimento de novos ativos, derivados de produtos naturais e utilizados nas formulações de herbicidas, propõem possíveis novos modos de ação, oferecendo opções adicionais para manipular a seletividade dos herbicidas e criar estratégias novas para o manejo de plantas daninhas (Westwood *et al.*, 2018). Além disso, os herbicidas naturais tendem a apresentar menor toxicidade e a se degradar mais rapidamente que os sintéticos, reduzindo os impactos sobre o solo e a água, e contribuindo para a preservação do equilíbrio do ecossistema e da biodiversidade (Win; Park; Kuk, 2023).

É importante ressaltar que os produtos naturais ao ganharem destaque em novas pesquisas, precisam também apresentar segurança garantida na utilização, principalmente em se tratando de toxicidade para os seres humanos, animais e plantas, atrelado a possíveis efeitos de contaminação de solo, água e ar.

Dessa forma, há necessidade que o estudo da QPN seja multidisciplinar, envolvendo uma gama de profissionais de diversas áreas, química, biologia, farmácia, agronomia, entre outras. Podendo dessa forma contemplar diferentes enfoques, como por exemplo, as interações entre os produtos naturais estudados e o meio ambiente. Entre essas interações está a alelopatia.

3.2 Alelopatia e os bioherbicidas

Alelopatia é um fenômeno natural de interação química e ecológica que uma planta exerce sobre outra de mesma espécie ou de espécie diferente, liberando substâncias no ambiente que influenciam a germinação, o crescimento, o desenvolvimento e as propriedades fisiológicas de plantas vizinhas. Hans Molisch, no ano de 1937 estabeleceu o termo que deriva das palavras *allelon*, que significa “de um para outro” e *pathós*, que significa “sofrer”, referindo-se ao efeito de sofrimento ou impacto entre dois organismos. Rice, em 1984 especificou o termo como: “todo efeito direto ou indireto, maléfico ou benéfico que uma planta exerce sobre outra, pela produção de substâncias químicas liberadas no ambiente”. A Sociedade Internacional de Alelopatia (1996), ampliou o termo e denominou alelopatia como sendo, “todos os processos que envolvem a produção de metabólitos secundários por plantas, algas e microrganismos (vírus, fungos e bactérias) os quais influenciam no crescimento e desenvolvimento de plantas”.

As substâncias liberadas pelas plantas são denominadas aleloquímicos, são moléculas oriundas do metabolismo secundário, contribuem, entre outros fatores, na

defesa contra predadores, atração de polinizadores e adaptação ao estresse ambiental, além de diminuir a competição com outras plantas por luz, água e nutrientes do solo. Os efeitos alelopáticos podem ter ação fitotóxica na planta, ou seja apresentar caráter inibitório (impedir a germinação e crescimento) ou estimulatório, onde o efeito induz o crescimento e germinação (Rugare; Pieterse; Mabasa, 2021). Dentre as influências inibitórias destacam-se o controle de ervas daninhas, proteção natural contra pragas e patógenos. Já os efeitos negativos são autotoxicidade e possíveis doenças do solo, provenientes do acúmulo de compostos (García-Romeral *et al.*, 2024).

As espécies vegetais apresentam diferentes concentrações de compostos alelopáticos, que variam em quantidade e qualidade. Esses compostos são encontrados em diversas partes da planta, como folhas, flores, frutos, raízes, rizomas, caules e sementes. São liberados para o ambiente de diferentes formas, tanto pelo solo quanto pelo ar, através de processos como volatilização, lixiviação, decomposição de resíduos e exsudação radicular (Belz, 2007). Essas formas de liberação permitem que as plantas influenciam o crescimento e o desenvolvimento de outras espécies ao seu redor, afetando a dinâmica das comunidades.

Um dos principais fatores que causam grandes perdas nas produções agrícolas, tanto no Brasil quanto no mundo, é a presença constante de plantas daninhas, que se proliferam rapidamente dentro das plantações e provocam uma queda significativa na produtividade das culturas de interesse. Entre os métodos de erradicação e controle, o uso de agroquímicos sintéticos, ainda se enquadra como a estratégia mais utilizada desde a década de 1940, e acompanhando o desenvolvimento da agricultura e o aumento na demanda de produção de alimentos, em função do aumento da população mundial, foram sendo cada vez mais difundidos (Ofosu *et al.*, 2023). Dados da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2022), indicam que o uso de pesticidas aumentou em aproximadamente 50% na década de 2020 em comparação com a década de 1990. Ainda segundo estimativas da FAOSTAT (FAO, 2026), o uso de herbicidas no Brasil foi de aproximadamente 492 mil toneladas no ano de 2023.

São considerados como obstáculo quando se trata de sustentabilidade na agricultura (Perveen *et al.*, 2019). Seu uso de forma descontrolada, contribui significativamente para a degradação do solo, poluição de cursos de água, e causa efeitos negativos em organismos e plantas não-alvo, bem como, efeitos danosos para

a saúde humana, como câncer, diabetes, problemas respiratórios, neurológicos, reprodutivos, nos olhos e fígado (Zhou; Li; Achal, 2025), comprometendo significativamente a crescente busca por sustentabilidade na agricultura moderna (Duque *et al.*, 2024). Outra consequência alarmante do uso indiscriminado de agroquímicos é o impacto direto na resistência de plantas daninhas, que se tornam cada vez mais difíceis de erradicação (Gaines *et al.*, 2020; Soltys *et al.*, 2013).

Dessa forma, a alelopatia pode se tornar uma aliada importante no enfrentamento de problemas relacionados à sustentabilidade e à resistência aos herbicidas, que, devido às propriedades fitotóxicas dos aleloquímicos, apresentam soluções eficazes no controle de plantas daninhas, sendo mais seguras para o meio ambiente. Compostos com essas propriedades, podem ser nomeados: bio-herbicidas. São produtos naturais originados a partir de organismos vivos e de seus metabólitos secundários, que apresentam como finalidade, controlar o crescimento de plantas indesejadas, causando ao mesmo tempo, menor dano possível ao meio ambiente (Scavo; Mauromicale, 2021).

O aumento na demanda e o interesse da população em favor da agricultura orgânica, estimulam a busca por soluções para o controle de plantas daninhas que atendam esses requisitos, e, se a formulação do bio-herbicida apresentar eficácia, ser economicamente viável, e segura para o uso, poderá se tornar um produto usual e possivelmente comercial (Duke *et al.*, 2022). Além disso, o bio-herbicida poderá ser misturado a adjuvantes, substâncias que auxiliam na solubilidade dos aleloquímicos de interesse, possibilitando a esses compostos ação mais eficaz, interferindo na espalhabilidade, no peso da gota, e na absorção da planta pela cutícula foliar, tornando a aplicação mais segura e eficiente. Os adjuvantes são frequentemente usados em herbicidas pós-emergentes, aqueles que são aplicados após o crescimento das plantas daninhas (Tse-Seng *et al.*, 2022).

Entre as plantas daninhas pode-se destacar as que estão presentes no Sul do Brasil, como a *Bidens pilosa*, conhecida popularmente como picão preto, e *Eragrostis plana* Nees, comumente chamada de capim-annoni, que competem na busca por nutrientes, água, luz solar e espaço físico com culturas de soja, milho, feijão e trigo, causando danos severos a essas culturas.

3.2.1 Características de *Bidens pilosa* (picão preto)

Bidens pilosa, erva daninha pertencente à família Asteraceae, é uma planta anual, originária da América do Sul, recorrente em regiões tropicais e temperadas, atualmente está distribuída mundialmente (Figura 1). Presente em todo território brasileiro, ocorrendo em maiores quantidades nas regiões sul, sudeste e centro-oeste. É também conhecida como picão preto, carrapicho de agulha e carrapicho de duas pontas no Brasil, e do inglês *Spanish needles* (agulhas espanholas). Seu nome deriva das palavras “bis”, no sentido de duplo ou dois, “dens” que significa dente, se referindo às farpas que se localizam na ponta de cada uma das plantas, e pilosa, devido à característica de pelos (Xuan; Khanh, 2016).

Figura 1 - Planta de *Bidens pilosa*.



Fonte: Embrapa (2023).

Segundo autores, as características das sementes permitem que sejam amplamente dispersas pelo vento, sem contar que aderem facilmente a roupas e em pelos de animais, aumentando e facilitando a sua disseminação, além disso, pode ser dispersada por meio de ar e água. Se propaga em forma de sementes, sendo apenas uma planta capaz de produzir de 3000 a 6000 sementes. O ciclo de reprodução é curto e rápido chegando a produzir de 3 a 4 gerações por ano (Bartolome; Villaseñor; Yang, 2013; Xuan; Khanh, 2016).

A temperatura ideal de germinação varia entre 15 e 40 °C, e as primeiras plantas germinadas podem ocorrer de 3 a 4 dias da sementeira. Por sua rápida germinação e grande quantidade de sementes, sua presença invadiu consideravelmente culturas de interesse, acarretando problemas de queda de produção e competição, influenciando principalmente na produção de alimentos.

Atinge altura entre 50 e 150 cm, é uma planta perene e ereta, possui, depois de desenvolvida, flores brancas ou amarelas e aquênios (sementes) pretos, longos e estreitos, com nervuras. Sua presença é mais favorecida em ocorrência de sol pleno e solo moderadamente seco (Bartolome; Villaseñor; Yang, 2013). Ao invadir plantação de culturas pode promover alta extração de nutrientes, sendo capaz de acumular taxas altas de nitrogênio, fósforo e micronutrientes, aumentando a competição com a planta cultivada, diminuindo comparativamente a produção (Santos, J. B.; Cury, 2011)

Apesar do fator de infestação ser negativo, diversos autores atribuem ao picão preto, propriedades medicinais, por meio da planta inteira ou do chá realizado de suas folhas. Foram observados potenciais anti-inflamatórios, antioxidantes, atividade antibacteriana, antifúngica, antimalárica, antidiabética, bem como, redução de hipertensão e hipoglicemia, observados por Bartolome; Villaseñor e Yang (2013). Dentre os compostos atribuídos a esses potenciais podem ser observados em maior quantidade, as classes: poliacetilenos, flavonoides, ácidos fenólicos e terpenos (Xuan; Khanh, 2016).

3.2.2 Características de *Eragrostis plana* Nees (capim-annoni)

Eragrostis plana Nees, também conhecido como capim-annoni pertence à família Poaceae. Tem como centro de origem a África do sul, denominada de *South African lovegrass*, a espécie foi introduzida no Brasil na década de 1950 (Fiorenza *et al.*, 2016). Tornou-se dominante e invasora na região sul do Brasil, especialmente no estado do Rio Grande do Sul, favorecida pelas características do bioma Pampa (Figura 2). É considerada a invasora mais agressiva e de mais difícil controle entre as forrageiras naturais. Introduzida inicialmente com o objetivo de servir como alimento para o gado, acabou se tornando uma planta contaminante, espalhando-se rapidamente por áreas de pastagem. Seu uso foi posteriormente descartado devido à baixa palatabilidade e aceitação pelos animais, ao reduzido valor nutricional e teores de proteína (Baggio *et al.*, 2018), além do elevado teor de fibras, que acelera o desgaste dentário, compromete o desempenho alimentar e conseqüentemente, reduz o ganho de peso dos animais.

Figura 2 - Infestação de *E. plana* em área de produção de forragem.



Fonte: EPAGRI (2018).

Como outras espécies de plantas daninhas, possui atributos tais como: alta capacidade de propagação, devido às suas pequenas sementes, rápido crescimento, altas taxas de germinação, longa fase reprodutiva, presença de alelopatia e persistente banco de sementes do solo, suas sementes podem permanecer na superfície por até três anos e em profundidades por até vinte anos (Fiorenza *et al.*, 2016; Reis; de Oliveira, 1978; Zabala-Pardo; Lamego, 2024).

Segundo Bittencourt *et al.*, (2017), as sementes dessa espécie apresentam maiores taxas de germinação em temperaturas de 20 a 35 °C, na presença de luz, são gramíneas perenes e podem atingir alturas entre 45-100 cm. Possuem melhor adaptação em solos secos, pobres e degradados, essas condições estressantes de limitação de recurso favorecem o crescimento dessa planta e aumenta o processo de invasão e competição por recursos fundamentais com plantas cultivadas de interesse comercial, demonstrando a necessidade de métodos alternativos para o controle (Zabala-Pardo; Lamego, 2024).

Suas características alelopáticas vêm sendo cada vez mais abordadas na literatura, Favaretto *et al.*,(2015), foram os primeiros a observar efeitos alelopáticos em *E. plana*, atribuídos principalmente à presença de compostos fenólicos e alcaloides. Hendges *et al.*, (2020), verificaram forte atividade fitotóxica sobre germinação e crescimento de *Ipomoea grandifolia* e *Euphorbia heterophylla*, a partir dos extratos das raízes de *E. plana*, obtendo resultados mais eficazes que o herbicida glifosato. Os mesmos autores submeteram os extratos obtidos a processos de purificação cromatográfica e identificaram cinco novos diterpenos do tipo neocassano,

a esses foram atribuídos potenciais fitotóxicos. Outros autores constataram que extratos brutos de *E. plana* afetaram o desenvolvimento da radícula e parte aérea e no crescimento total das espécies cultivadas de alfafa (*Medicago sativa*) e trigo (*Triticum aestivum*), identificaram nas amostras dos extratos, nove compostos fenólicos sendo eles: ácido cafeico, ácido cumárico, ácido ferúlico, ácido gálico, ácido vanílico, catequina, epicatequina, resveratrol e rutina (Bittencourt *et al.*, (2018).

3.3 Ácido Pirolenhoso

O ácido pirolenhoso (AP) é um coproduto gerado durante a produção de carvão vegetal, proveniente do processo de pirólise da madeira. O termo deriva das palavras “pirólise” e “lignina”. Também é denominado como vinagre de madeira, fumaça líquida, óleo biológico, óleo líquido, líquido pirolenhoso, óleo de pirólise, líquido de madeira e destilado de madeira (Bridgwater, 2003). No Brasil a produção de carvão vegetal chegou à marca de 6,7 milhões de toneladas no ano de 2023, recebendo destaque como um dos maiores produtores em nível mundial (IBÁ, 2023).

A pirólise é um processo térmico de carbonização da madeira, como a do eucalipto (*Eucalyptus grandis*). No processo ocorre a decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina em carvão, alcatrão, gases não condensáveis (muitos dos quais são tóxicos para o meio ambiente) e o AP (Theapparat; Chandumpai; Faroongsarng, 2018). Segundo Cantini *et al.*, (2024), os compostos do AP estão relacionados diretamente à espécie vegetal utilizada, e à temperatura de carbonização da biomassa vegetal. Outros compostos são gerados também, pela degradação térmica, durante o processo de decantação e/ou tempo de armazenamento do produto. Theapparat; Chandumpai; Faroongsarng, (2018) apontam ainda que o AP é constituído majoritariamente por água, compostos fenólicos, ácido acético, formaldeído, metanol e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).

A indústria carvoeira é capaz de produzir duas frações distintas do AP, a bruta, que é coletada durante a queima da madeira e recolhida logo em seguida, e a decantada, que deriva da fração bruta coletada e armazenada por determinado tempo (em torno de 6 meses), sendo que, cada fração pode conter variedades distintas de compostos. Ainda é possível obter uma terceira fração em laboratório, a destilada, obtida a partir da destilação da fração decantada. As frações estão representadas na Figura 3, são representadas respectivamente a fração bruta, decantada e destilada.

Figura 3 - Frações de AP: Bruto, decantado e destilado, respectivamente.



Fonte: Pesenti (2021).

Os gases liberados durante a produção de carvão contribuem para a poluição atmosférica, e, por isso, o beneficiamento do processo torna-se fundamental, pois permite reduzir essas emissões ao condensar e coletar os compostos para outros fins. Este ponto importante foi abordado recentemente na COP 30, realizada em Belém (PA) no ano de 2025, onde foi reconhecido, por meio de documento publicado, que abordar a descarbonização industrial é um desafio global, destacando a importância das inovações locais e da busca por caminhos tecnológicos específicos de cada região e país, que, embora não sejam universalmente escaláveis, constituem elementos essenciais para a transformação industrial em escala global.

Além disso outro documento redigido na COP 30, que trata da Coalizão Aberta, onde um grupo de países firmam parceria para cooperar, aborda diretamente a proposta de criação e fortalecimento de mercados de carbono regulados, mecanismos que são comprovadamente eficazes e auxiliam a redução de emissão de gases, de modo que, ao estabelecer incentivos econômicos, regulatórios e institucionais visando a redução, o documento contribui para estruturar as condições necessárias à transição para economias de baixo carbono, de forma eficiente, justa e em escala global. Ou seja, o documento sugere que favorecer a descarbonização é dever das governanças dos países e deve ser incentivado em empresas de pequeno e grande porte. Dessa forma, a coleta e a reutilização do coproduto da indústria carvoeira não apenas agrega valor econômico, fortalecendo a economia circular, como também, ajuda a minimizar os impactos ambientais e favorecer a remodelação industrial global.

3.3.1 Obtenção e aplicações

A queima da madeira é realizada em fornos de alta resistência térmica, garantindo que a carbonização ocorra de forma eficiente. A temperatura de coleta do AP deve ser cuidadosamente controlada: se os vapores forem retirados a uma

temperatura superior a 150 °C, podem ser formados compostos tóxicos (Campos, 2018). Por outro lado, a temperatura de coleta deve ficar na faixa ideal de 120 a 130 °C, pois temperaturas abaixo disso favorecem a condensação do vapor de água residual, diluindo o extrato e comprometendo sua qualidade.

A fumaça é coletada através de um tubo de aço inoxidável ou cano de PVC alocados nos topos de cada forno, como observado na Figura 4. A diferença entre a temperatura da fumaça e do cano faz com que ocorra a condensação e a formação do AP. O mesmo deve apresentar coloração límpida, castanho claro amarelado ou avermelhado. Possui formulação complexa, podendo conter mais de 200 compostos sendo eles os ácidos fórmico, acético, propiônico e valérico, os álcoois como o metanol, butanol e amílico, também compostos fenólicos, aldeídos, cetonas, furanos, piranos, bem como derivados de guaiacóis e siringóis (Souza *et al.*, 2018).

O processo de coleta do AP em uma carvoaria, evidenciando as condições utilizadas nessa atividade, está representado na Figura 4.

Figura 4 - Coleta do AP em Carvoaria Citromax®.



Fonte: Pesenti (2021).

Após a coleta e obtenção do AP bruto, é necessário que o mesmo fique alocado em local ventilado por período de no mínimo seis meses, a fim de estabilizar as reações de polimerização e decantação das partículas sólidas, o que resulta na formação de alcatrão na parte inferior, óleo leve na superior e AP (parte intermediária), translúcido, aquoso e condensado (Ofoe *et al.*, 2022). Ao final desse período de decantação, é possível separar o alcatrão indesejado, e permanecer somente com o AP decantado. As demais características observadas após esse período são

percebidas através da coloração variando de amarelo ou marrom claro avermelhado e límpido, pH deve estar entre 1,5 e 3,7, e a densidade (a 20 °C) ser maior que 1,005 g mL⁻¹ (Cândido *et al.*, 2023).

Uma das principais aplicações do AP é na agricultura, sendo que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) aprovou seu uso como agente complexante, acidificante e aditivo estabilizante em fertilizantes líquidos e biofertilizantes. Apesar disso, sua maior atribuição está no manejo e controle de pragas e plantas indesejadas, em razão de seu potencial fitotóxico, podendo atuar como inseticida e herbicida. Além dessas funções, o AP já foi avaliado como agente antimicrobiano (Lee *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2018) e antifúngico (Suresh *et al.*, 2019).

No que se refere à ação antimicrobiana, especialmente contra microrganismos de relevância para a indústria de alimentos e que são associados a infecções alimentares e cutâneas, Souza *et al.*, (2019) apontam que a fumaça líquida derivada do AP apresenta capacidade de inibir o crescimento microbiano de espécies como: *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas hydrophila* e *Aspergillus niger*. Lee *et al.*, (2011), indicam que as propriedades antimicrobianas estão atreladas diretamente à presença de compostos fenólicos e ácidos orgânicos, tornando-o uma alternativa promissora no controle de patógenos em alimentos e em outros ambientes. Propriedades antifúngicas e antimicrobianas também foram observadas em bioensaios conduzidos *in vitro* em cepas de *Trametes versicolor*, *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus* (Suresh *et al.*, 2019).

A utilização do AP deve ser realizada em proporções adequadas, uma vez que seus compostos bioativos também podem exercer efeitos benéficos, promovendo o crescimento e a qualidade das plantas cultivadas, ao invés de atuarem de forma inibitória (Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018). Ou seja, seu uso em baixas concentrações pode estimular a produção agrícola. Como observado por Ofoe *et al.*, (2022) que, ao testar AP em doses de 0,25%, 0,5%, 1% e 2% em condições de casa de vegetação, verificaram que o tomateiro apresentou aumento no número de frutos e melhor produtividade, principalmente na concentração 0,5%. Na dose 0,25% foi possível observar aumento na composição elementar dos frutos, ou seja, acréscimo nos macros e micronutrientes. Na maior concentração (2%), houve redução significativa do crescimento e produtividade das plantas, por outro lado, observou-se aumento no teor de Brix do suco do fruto, bem como, aumento da condutividade

elétrica, sólidos totais dissolvidos e dos teores de fenólicos totais e flavonoides, indicando que pode ser considerado estressante para os frutos, ao passo que melhorou a qualidade nutricional.

Outra pesquisa que evidencia a ação fertilizante do AP, refletindo diretamente na produtividade, foi observado no cultivo de uvas destinadas à produção de vinho, onde a aplicação de 4% de AP não apenas aumentou o peso dos frutos frescos, como também elevou os teores de carotenoides, compostos fenólicos totais e flavonoides, indicando que, em baixas concentrações, o AP exerce um efeito estimulatório (Nutsukpo *et al.*, 2024). Além dos citados, autores apontam aumento significativo da produtividade de culturas de arroz (*Oryza sativa*), soja (*Glycine max*), sorgo (*Sorghum bicolor*) e batata doce (*Ipomoea batatas*) (Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018; Traverio; Mihara, 2016).

Como pesticida, pode potencializar a eficácia dos produtos convencionais, favorecendo a permeabilidade dos agroquímicos nos tecidos foliares e contribuindo para o controle da proliferação de fungos, insetos e plantas. Além disso, as características observadas a partir da sua atribuição como bio-herbicida, estão atreladas à redução do crescimento e germinação de plantas indesejadas, podendo ser utilizado sozinho, em diferentes concentrações, ou associado à adjuvantes ou aos herbicidas convencionais. Zeferino; Lima; Vieira, (2018) testaram diferentes doses de AP juntamente com diferentes doses do herbicida Oxifluorfen, em *Urochloa decumbens*, *B. pilosa* e *Araganthus viridis*, onde foi possível observar a inibição da germinação das três espécies de plantas daninhas, nas concentrações de meia dose do herbicida + AP, ou AP 100%.

Outro teste utilizando AP em espécie de planta daninha foi realizado por Silvia *et al.*, (2020), que avaliaram a inibição da germinação e emergência de *Leucaena leucocephala* em concentrações de 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6%, também em condições de casa de vegetação. Foi possível observar redução na porcentagem e na velocidade de germinação mesmo quando a planta daninha foi exposta às concentrações mais baixas, os autores destacam que isso ocorreu devido à presença de ácido acético, furfural e metanol na composição do AP.

Iacomino *et al.*, (2024) realizaram diversos testes com AP oriundo da queima de resíduos de poda de pomares, dentre eles, analisaram o perfil químico, através de CG-MS, seu potencial bioativo em casa de vegetação com cultura de morango e bioensaios a fim de avaliar a fitotoxicidade em *Eruca sativa*, *Lactuca sativa*, *Lens*

culinaryis, *Lolium multiflorum* e *Solanum lycopersicum*. Em resumo, o AP apresentou propriedades ácidas com pH de 3,2 e condutividade elétrica de 1389,10 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Dentre os compostos verificados, observou-se maiores concentrações de compostos fenólicos, ácido acético e hidrocarbonetos. A partir do extrato com diclorometano foi possível observar derivados fenólicos (guaiacol, siringol, eugenol, catecol), ácidos graxos (ácidos oléico, esteárico e palmítico), poliálcoois (glicerol) e derivados de pirimidina (2,5-dimetil-4-pirimidinamina). Doses de 1%, 5%, 10% e o controle (água) foram aplicadas em plantação de morango, observou-se diferença significativa na produção entre as plantas tratadas com as concentrações mais altas (5 e 10%), redução observada no peso fresco de folhas, frutos, caule e raízes.

Esses mesmos autores ao realizarem bioensaio em placas de petri, utilizando as porcentagens de 0,01%, 0,1%, 1%, 10%, 100% e controle (água destilada), observaram que, nas concentrações mais baixas houve crescimento de todas as espécies das plantas analisadas (*E. sativa*, *L. sativa*, *L. culinaryis*, *L. multiflorum* e *S. lycopersicum*). Por outro lado, a partir de 10% observou-se queda e inibição, sendo completa em 100%. Esses resultados apresentam fundamentos importantes, evidenciando que em baixas concentrações o AP atua bioestimulando as espécies e em altas concentrações, causa inibição. Vale ainda ressaltar que nesse último teste, o salto das concentrações foi muito discrepante, sendo coerente organizar um menor intervalo entre as concentrações.

Chu *et al.*, (2022) avaliaram impacto de AP na germinação e em plantas emergidas em placa de petri nas concentrações de 0%, 0,05%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1%, 5% ou 10% em espécies alvo: erva-cidreira (*L. cardiaca*), caruru-de-espinho (*A. retroflexus*), picão-preto (*B. pilosa*) e festuca alta (*F. arundinacea*). Mesmo em baixas concentrações, observou-se efeito inibitório sobre a germinação. A partir de 5%, ocorreu inibição completa em todas as espécies avaliadas. No entanto, *A. retroflexus* mostrou-se mais suscetível, pois tais efeitos já foram evidenciados na concentração de 1%. Nas plantas recém emergidas, o aumento da concentração aumentou consecutivamente a taxa de mortalidade em todas as espécies, os autores ainda ressaltam que nenhuma planta sobreviveu na concentração de 10%. O volume de pulverização do bio-herbicida foi avaliado em erva-cidreira (*L. cardiaca*), picão-preto (*B. pilosa*) e festuca alta (*F. arundinacea*), autores afirmam que ao aumentar-se a taxa de aplicação, houve aumento do controle das plantas alvo.

Além disso, Pesenti (2021) avaliou a germinação de *B. pilosa* e *E. plana* Nees em ambiente controlado, utilizando placas de petri e concentrações de 25, 50, 75 e 100%. Para *E. plana* Nees, observou-se inibição da germinação e morte das sementes em todas as concentrações, sendo a maior porcentagem (97,5%) registrada na dose de 100%. Já para *B. pilosa*, a maior redução na germinação, bem como a maior taxa de mortalidade, ocorreu na concentração de 25%. Esse estudo é, um dos poucos a avaliar concentrações elevadas do bio-herbicida.

Vale ressaltar que a maioria dos estudos encontrados na literatura são realizados com plantas daninhas em ambientes controlados em placas de petri, onde as sementes permanecem em contato direto com a solução herbicida desde o início, é notório que a fitotoxicidade manifesta-se de forma mais evidente. Observou-se por meio de ensaios em campo que as doses aplicadas devem apresentar concentrações mais altas, acima dos 10%.

A eficácia do AP está diretamente atrelada ao modo e frequência de aplicação, concentração e a espécie de planta-alvo. Após a análise dos relatos encontrados na literatura, observa-se que o AP pode ser utilizado sozinho, com variação de concentrações, ou em associação a adjuvantes ou herbicidas convencionais. No entanto, são escassas as referências sobre a utilização do AP em combinação com outros produtos naturais, como óleos essenciais, o que torna necessário investigar se essas possíveis associações podem potencializar a atividade biológica do AP como herbicida, além de melhorar suas propriedades físico-químicas.

3.4 Características dos óleos oriundos de Pinus

O gênero *Pinus*, pertencente à família *Pinaceae*, compreende mais de 100 espécies que estão catalogadas no site Flora do Brasil (2025), sendo algumas delas *P. cembra* L., *P. longifolia*, *P. pinaster*, *P. sylvestris* L., *P. ponderosa*, *P. resinosa*, *P. strobus*, e *P. taeda* e *P. elliottii*, que são as espécies mais comumente encontradas no Brasil. Na Figura 5 pode-se observar uma plantação de *P. taeda* que se desenvolve melhor em partes serranas dos estados Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul (Aguiar; Sousa; Shimizu, 2014).

Figura 5 - Plantação de *Pinus taeda*.



Fonte: Aguiar; Souza; Shimizu, (2014).

Dois tipos de óleo de pinho podem ser encontrados comercialmente: o óleo essencial de pinho, obtido por destilação direta de diferentes partes da planta, e o óleo de pinho proveniente da hidratação da terebintina. Este último é geralmente comercializado com diferentes graus de pureza (por exemplo, 50%, 65%, 70% e 85%), que correspondem ao teor de álcoois terpênicos presentes. Quanto maior a porcentagem, fragrância mais intensa e melhor desempenho desinfetante.

A composição química dos compostos voláteis varia conforme os fatores aos quais a planta está submetida, incluindo aspectos genéticos e fisiológicos, como estágio de desenvolvimento e idade da planta, bem como características ambientais e fatores abióticos, como propriedades do solo, luminosidade, excesso ou falta de chuva, variação de temperatura e também nutricional (Mareri; Parrotta; Cai, 2022). Sob estresse causado devido à mudança de clima, a produção de metabólitos tende a oscilar, podendo aumentar ou diminuir, portanto, as respostas das plantas variam de acordo com a intensidade do estresse e sua estrutura genética (Liu; Li; Micallef, 2023). Além do que, por meio dessa exposição, as plantas adquirem tolerância e podem desenvolver modos de adaptação para condições adversas, influenciando diretamente na produção e qualidade dos OEs (Laftouhi *et al.*, 2023).

3.4.1 Óleo essencial de pinus

De acordo com a *International Standard Organization on Essential oils* (ISO 9235-2021) óleos essenciais (OEs) são definidos como, todos os produtos obtidos de

partes de materiais vegetais a partir da destilação por arraste a vapor d'água ou destilação a seco, e também, de produtos obtidos por compressão mecânica dos pericarpos de frutos cítricos. São caracterizados como mistura de substâncias voláteis, lipofílicas, odoríferas e líquidas, oriundas de moléculas de natureza terpênica, apresentam normalmente densidade menor que água e são solúveis em solventes orgânicos. Em sua maioria, os componentes dos OEs podem ser classificados como terpenoides lipofílicos como monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos, além de fenilpropanoides e derivados alifáticos de cadeia curta e de baixa massa molecular (Sharmeen *et al.*, 2021).

São sintetizados pelas plantas tanto em estruturas internas, por meio de glândulas secretoras localizadas no interior dos tecidos, quanto em estruturas externas, através de glândulas situadas na superfície vegetal. Sua produção ocorre em diversos órgãos, incluindo flores, brotos, folhas, frutos, ramos, casca, sementes, madeira, rizomas e raízes, podendo ainda se acumular em estruturas histológicas especializadas, como tricomas glandulares, cavidades secretoras e ductos de resina (Bakkali *et al.*, 2008; Šojić *et al.*, 2023). Em plantas da família Pinacea, ficam armazenados principalmente dentro da resina, na madeira, casca e nos brotos jovens, exercem tanto função de armazenamento, como na defesa química contra predadores (Ulukanli *et al.*, 2014). A resina de pinus apresenta papel importante na proteção das plantas contra predadores e também atua contra a competição, diminuindo a presença de outras plantas na área sob a projeção da copa das árvores a partir da liberação destes óleos na degradação das acículas (Kato-Noguchi; Fushimi; Shigemori, 2008).

O uso de OEs, como o de pinus, está se tornando cada vez mais comum nas práticas agrícolas, havendo um número crescente de estudos que demonstram seu potencial para substituir ou reduzir o uso de agroquímicos agressivos (Miri, 2025). Em função de suas propriedades fitotóxicas, os OEs têm ganhado destaque no manejo de culturas, contribuindo principalmente no controle de insetos e plantas indesejadas. Além disso, diversas atividades biológicas estão sendo atribuídas aos diferentes OEs, dentre elas, potencial fungicida, inseticida, atividade fitotóxica (Wagner *et al.*, 2021) atividades antioxidante, anti-inflamatória, antitumoral e antimicrobiana (Sousa *et al.*, 2023) e herbicida (Nasiri *et al.*, 2024).

Os OEs de pinus das espécies *P. brutia* e *P. pinea*, apresentam atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas, gram-negativas e espécies de

leveduras (Ulukanli *et al.*, 2014). Além disso, os mesmos autores observaram potencial inseticida, fitotóxico e antioxidante.

Em se tratando do perfil químico de OEs de pinus, foram destacados entre os principais compostos: α e β -pineno, canfeno, sabineno, 3-careno, mirceno, α -terpineol, terpinoleno, limoneno, acetato de bornila, cariofileno, terpineno-4-ol, γ -muroloeno, felandreno, α -terpineno, tujeno, γ -terpineno, p-cimeno, germacreno D e espatuleno (Silorj; Kushwaha; Kumar, 2019).

Ismail *et al.*, (2021) determinaram a composição química do OE de *P. radiata* por meio de CG/MS, constatando que a fração majoritária era composta por hidrocarbonetos monoterpênicos, sendo o β -pineno (40,2%), o limoneno (25,5%) e o α -pineno (15,2%) os principais constituintes. Análises cromatográficas também confirmaram a presença desses compostos nos OEs de *P. elliottii* e *P. taeda* (Tomazoni; Pauletti; Schwambach, 2014).

A respeito do potencial herbicida, Amri *et al.*, (2017) realizaram testes utilizando OE de *P. nigra* em espécies de *Phalaris canariensis* L., *Trifolium campestre* Schreb e *Sinapis arvensis* L., que inibiu completamente a germinação e o crescimento das plântulas. Os mesmos autores em posterior avaliação, nas mesmas espécies alvo, verificaram potencial herbicida do OE de *P. radiata*, onde foi constatado a inibição da germinação e do crescimento das plântulas.

3.4.2 Óleo do pinho

Óleo de pinho (OP) é obtido naturalmente a partir de troncos, acículas e outras partes de pinheiros, porém, não é classificado como um óleo essencial porque seu processo de extração difere da destilação direta. É obtido a partir da terebintina, fração volátil derivada da destilação da goma-resina exsudada principalmente do tronco de espécies do gênero *Pinus*, ricas em monoterpênicos como α -pineno e β -pineno. A goma-resina é produzida em canais resiníferos verticais e horizontais na madeira e, após a destilação, a terebintina sofre reações de hidratação, convertendo monoterpênicos em álcoois terpênicos, especialmente α -terpineol (Oliveira, 2008; Sales; Felipe; Bicas, 2020). OP é geralmente vendido em diferentes graus de pureza (50%, 65%, 70% e 85%), que correspondem ao teor de álcoois terpênicos presentes.

A composição química dos compostos voláteis presentes nas plantas varia de acordo com os fatores aos quais são submetidas, incluindo aspectos genéticos e fisiológicos, como o estágio de desenvolvimento e a idade da planta, bem como

características ambientais e fatores abióticos, como propriedades do solo, luminosidade, excesso ou falta de chuva, variação de temperatura e também fatores nutricionais. (Mareri; Parrotta; Cai, 2022).

Santos *et al.*, (2025), durante a análise por GC-MS de uma amostra comercial de óleo de pinho a 65%, observaram que, entre os monoterpenos identificados, o α -terpineol foi o composto mais abundante (28,78%), seguido pelo terpinoleno (15,57%) e pelo limoneno (10,35%). Um perfil químico semelhante foi relatado por Jirovetz *et al.* (2005) em amostras de óleo comercial de *P. pinaster*, que apresentaram um alto teor de α -terpineol (67,3%).

Ainda são poucos os relatos sobre o potencial herbicida do OP e OE de pinus, havendo necessidade de intensificar as pesquisas a fim de verificar suas propriedades fitotóxicas. Essa investigação se estende não apenas a sua utilização diluída em água, mas também, associado a adjuvantes ou outros produtos naturais, uma vez que um dos principais desafios enfrentados por pesquisadores se refere à baixa solubilidade desses produtos em meio aquoso, resultando na formação de duas fases distintas. Havendo inclusive, a possibilidade de que a combinação de dois ou mais produtos naturais aumenta significativamente a eficácia do bio-herbicida.

Para que OE e OP apresentem eficiência como bio-herbicida, é fundamental que ocorra adequada absorção pela planta, favorecida pelo aumento da capacidade de espalhamento proporcionado pela adição de adjuvantes e demais compostos naturais. Nesse sentido, a mistura do OE ou OP com o AP poderá potencializar a ação de ambos os produtos. Para que seja comprovada a eficiência é indispensável avaliar propriedades físico-químicas como solubilidade, tensão superficial e densidade.

3.5 Adjuvantes

Adjuvantes são compostos adicionados às caldas agrônomicas, com objetivo de aumentar a eficiência da substância ativa (herbicida, inseticida, pesticida ou fungicida), a fim de realizar modificações em determinadas propriedades da solução ou até minimizar problemas (Vargas; Roman, 2006). Alguns autores verificaram melhora na eficiência dos herbicidas a partir da mistura com adjuvantes, demonstrando efeito adicional ou sinérgico (Cai; Gu, 2016; Polli, Estefania Gomieri *et al.*, 2021).

Autores enfatizam que, não somente são essenciais para manutenção da estabilidade da calda a longo prazo, mas também para melhorar o desempenho ativo

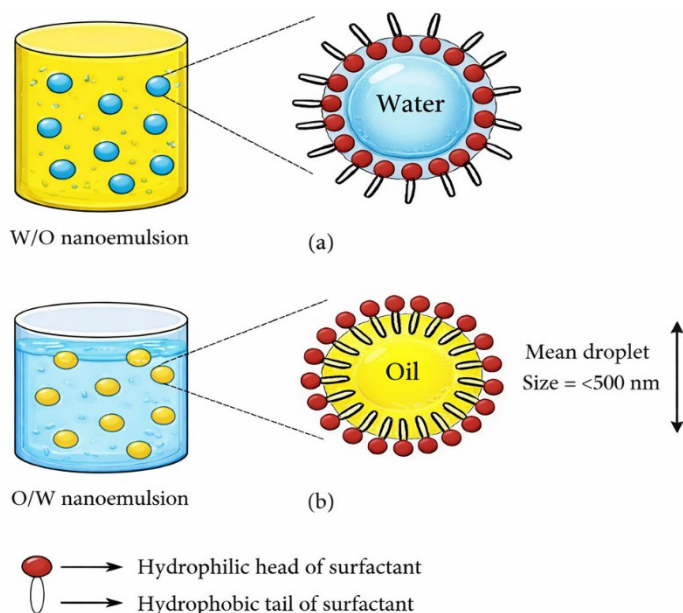
do agroquímico em questão, podendo potencializar a absorção foliar pela planta, e também aprimorar aspectos físico-químicos da aplicação como: espalhamento de gotículas pela pressão do jato do pulverizador ou pelo vento, e também em relação a umidade, tensão superficial e viscosidade (Castro; Ojeda; Cirelli, 2014). Em alguns casos, a adição de adjuvante possibilita a redução da quantidade de herbicida utilizado, em mais de 50%, comparativamente àquela utilizada sem adjuvante (Aguilar; Sousa; Shimizu, 2014).

Cada adjuvante apresenta propriedades específicas, portanto, sua escolha deve ser feita de forma criteriosa, de modo a atender adequadamente às necessidades da aplicação. Os adjuvantes são classificados segundo sua atuação, como: quelatizantes e acidificantes, redutores de pH, ativadores nitrogenados, espalhantes adesivos, antiespumantes, antievaporantes, espessantes, redutores de deriva, além dos óleos minerais, vegetais e metilados e também, os surfactantes (tensoativos), que são os mais comumente utilizados. Esses são classificados como iônicos, não iônicos e anfotéricos.

Agentes tensoativos possuem estrutura molecular anfifílica, composta por duas partes, um grupo com pouca afinidade com a água, e solúvel em gordura, denominado de grupo hidrofóbico (lipofílico) que geralmente compreende uma cadeia longa de hidrocarbonetos, e outro grupo hidrofílico, que possui forte atração pela água, portador de cargas e solúvel em água, geralmente constituído por um grupo iônico muito polar (Cirelli *et al.*, 2009; Das *et al.*, 2024).

Esse arranjo anfifílico faz com que as moléculas de tensoativo consigam interagir tanto com a água quanto com o óleo. As duas nanoemulsões possíveis originadas a partir dessa interação são: as à base de água (O/A), onde a água é o meio principal, e o óleo disperso, ou à base de óleo (A/O), onde ocorre o contrário. A função do tensoativo é organizar a cabeça hidrofílica, para que ela esteja ligada com a fase aquosa e a cauda hidrofóbica se oriente em relação à fase oleosa (Romes; Abdul Wahab; Abdul Hamid, 2021). Podemos verificar de forma mais didática na Figura 6, na ilustração abaixo.

Figura 6 - Representação de nanoemulsões água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W).



Fonte: Adaptado de (Romes; Abdul Wahab; Abdul Hamid, 2021).

Os surfactantes anfotéricos são compostos que, dependendo do pH da solução, podem apresentar simultaneamente cargas positivas e negativas. Apresentam alta solubilidade em água e boa compatibilidade com outros tensoativos, formando micelas mistas. Segundo Castro; Ojeda; Cirelli, (2014) a variação de carga dos surfactantes anfotéricos em função do pH influencia propriedades como umectação, detergentência e formação de espuma. Suas características se assemelham às dos surfactantes não iônicos.

Os surfactantes iônicos são classificados em aniônicos e catiônicos. Os aniônicos, ao se dissolverem, liberam íons carregados negativamente e são considerados mais eficientes quando utilizados com agrotóxicos de contato. Contudo, seu uso em campo é pouco comum, pois ao se adicionar à calda, podem formar espuma. Na maioria dos casos, os grupos hidrofílicos desses surfactantes são constituídos por sulfonato, sulfato ou carboxilato, tendo como contraíon sódio ou cálcio. Os catiônicos são polieletrólitos e, quando dissolvidos liberam íons carregados positivamente, possuem íons de amônio quaternário em suas partes hidrofílicas (Almeida, 2014; Castro; Ojeda; Cirelli, 2014). São pouco utilizados em caldas

agronômicas pois sua reação é pouco compatível com outros ingredientes ativos, e sozinho, causa fitotoxicidade em plantas.

Quando se trata de surfactantes não iônicos, podemos afirmar que são os mais comumente empregados em formulações de caldas, uma vez que não interferem no equilíbrio elétrico das misturas, não se ionizam nem se dissociam em água e, por isso, apresentam baixa fitotoxicidade. Além disso, apresentam ação emulsificante, detergente e dispersante (Vargas; Roman, 2006). De acordo com Almeida (2014), esses compostos são classificados em etoxilados, propoxilados e organossiliconados. A essa classe pertencem os ésteres de sorbitol e os polissorbatos como Span 80, Tween 20 e Tween 80, respectivamente.

Os ésteres de sorbitana, como o Span 80 (monooleato de sorbitana), são obtidos através da reação de esterificação da sorbitana, derivada da desidratação do sorbitol (considerado álcool de açúcar) com o ácido oleico (ácido graxo insaturado de 18 carbonos), é caracterizado como agente emulsificante água em óleo. Já os polissorbatos, denominados de Tween, são obtidos a partir da etoxilação de ésteres de sorbitana com óxido de etileno. Primeiramente ocorre a produção de compostos como o monooleato de sorbitana (SP80) e em seguida, esses ésteres passam por reação com óxido de etileno que incorpora cadeias de polioxietileno às moléculas, conferindo-lhes caráter hidrofílico mais pronunciado e, conseqüentemente, maior solubilidade em água quando comparados aos sorbitanos simples, mas ainda mantêm características lipofílicas. Sendo assim, Polissorbato 20 (Tween 20) deriva do sorbitano monolaurato etoxilado, e Polissorbato 80 (Tween 80) é resultante da etoxilação do monooleato de sorbitano (Cottrell; Peij, 2014). Devido a essas características, esses agentes foram escolhidos para melhorar a eficácia do bio-herbicida formulado, neste trabalho.

A fim de indicar a afinidade de um surfactante que melhor se adapte à solução aquosa ou oleosa, cunhou-se o termo HLB, do inglês (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) ou em português BHL (Balanço Hidrofílico - Lipofílico). Trata-se de um valor numérico que indica o comportamento emulsificante de um tensoativo. Valores baixos, indicam nanoemulsões água em óleo (A/O), enquanto que valores mais altos, são mais adequados a sistemas óleo em água (O/A), de forma resumida, BHL baixo (entre 4 e 6) representam adjuvantes mais lipofílicos, e valores de BHL altos (entre 8 a 16) mais hidrofílicos (Romes; Wahab; Hamid, 2021).

Os ésteres de sorbitana (como o Span 80), são lipofílicos e de baixo BHL. As propriedades hidrofílicas ou lipofílicas dessa classe, dependem do tipo do ácido graxo esterificado utilizado, pois quanto menor o comprimento da cadeia do ácido graxo, menor será o valor de BHL. Para os polissorbatos, eles são consideravelmente mais hidrofílicos, dessa forma, apresentam BHL mais elevados, as propriedades também estão atreladas ao tipo do ácido graxo presente na estrutura, um exemplo é o polissorbato 20, que é oriundo de ácido graxo de cadeia curta, apresenta maior valor de BHL dentre essa classe (16,7), seguido pelos demais, de cadeia maior (Cottrell; Peij, 2014; Das *et al.*, 2024). Valores de BHL, para fim de comparação entre as substâncias presentes em cada família estão descritas na Tabela 1 para melhor visualização.

Tabela 1 - Valores de BHL de diferentes tensoativos.

Classe	Nome	Valor HBL
Monooleato de sorbitana	Span 80	4,3
Monoestearato de sorbitana	Span 60	4,7
Monopalmitato de sorbitana	Span 40	6,7
Monolaurato de sorbitana	Span 20	8,6
Polissorbato 80	Tween 80	15
Polissorbato 60	Tween 60	14,9
Polissorbato 40	Tween 40	15,6
Polissorbato 20	Tween 20	16,7

Fonte: (Cottrell; Peiji, 2014; Das *et al.*, 2024).

Outra característica importante dos surfactantes é a Concentração Micelar Crítica (CMC), que corresponde à menor concentração necessária para o início da formação de micelas. Essas estruturas apresentam um núcleo interno totalmente apolar e, em geral, formato esférico. Abaixo da CMC, não há micelas formadas; nessa faixa, a tensão superficial da solução diminui e a pressão osmótica aumenta conforme se adiciona surfactante. Acima da CMC, a concentração de surfactante livre permanece praticamente constante, enquanto o número de micelas cresce proporcionalmente à concentração total de surfactante (Das *et al.*, 2024).

Segundo os mesmos autores, o valor da CMC influencia na solubilidade, pois esta depende da quantidade de micelas presentes em solução, efeito observado apenas em concentrações superiores à CMC. A toxicidade dos surfactantes também pode estar associada a esse parâmetro, especialmente no caso de surfactantes não iônicos, em concentrações próximas ou acima da CMC. Além disso, fatores como o

comprimento da cauda hidrofóbica e a presença de sais na solução afetam diretamente. Esse parâmetro pode ser determinado por métodos experimentais, como medições de tensão superficial ou de condutividade elétrica. Ainda, Winkler *et al.*, (2023) afirmam que os principais métodos para determinar a CMC incluem: calorimetria de titulação isotérmica, sondas fluorescentes, método de micelização de corantes e tensiometria.

Dessa forma, a CMC corresponde à concentração de emulsificante acima da qual ocorre a formação de micelas, sendo determinante para o desempenho do surfactante. Esse valor também depende do comprimento do ácido graxo de origem e tende a diminuir com a redução da temperatura (Cotrell; Peiji, 2014). As micelas, têm capacidade de solubilizar compostos lipofílicos, que ficam localizados no núcleo apolar ou entre as cadeias de carbono e oxietileno, resultando em uma solução isotrópica estável.

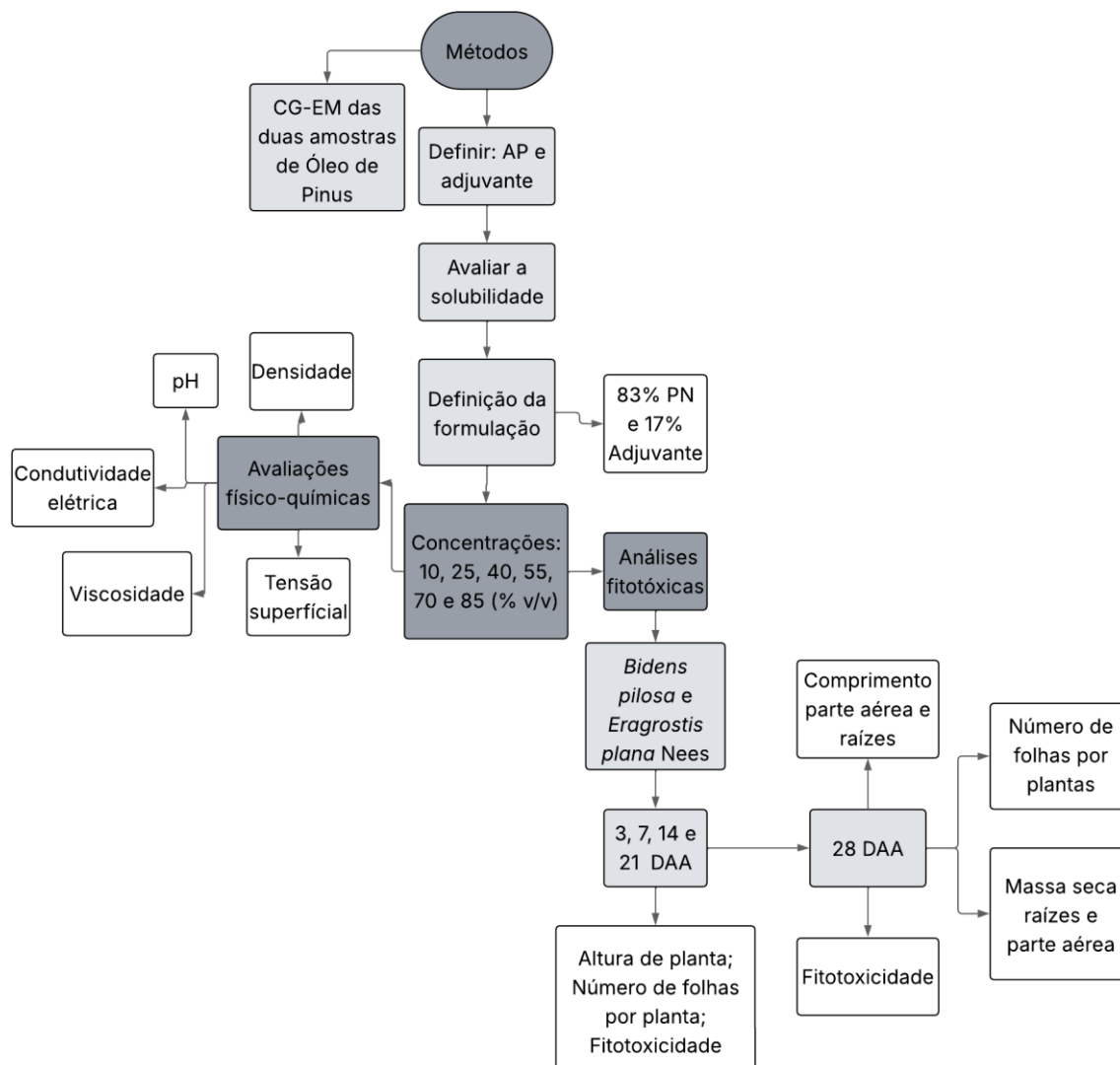
A adição de adjuvantes em formulações agronômicas pode potencializar a resposta e a eficácia. A adição dos mesmos impacta propriedades como tamanho de gota e espalhabilidade, que minimizam a deriva e consecutivamente melhoram a absorção foliar pelas plantas. Sendo assim, averiguar como os adjuvantes impactam em propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, tensão superficial, condutividade elétrica e pH é fundamental para minimizar as incompatibilidades e otimizar a eficácia (Basílio *et al.*, 2024).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de pesquisa - Departamento de Química da UTFPR - *campus* Pato Branco e em casa de vegetação - Departamento de Ciências Agrárias UTFPR - *campus* Pato Branco. As Análises de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) foram realizadas no Laboratório de Produtos Naturais e Ecologia Química da UFPR - Curitiba. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas as seguintes atividades descritas abaixo (Figura 7).

4.1 Fluxograma das atividades

Figura 7 - Fluxograma das atividades realizadas.



Fonte: Autoria própria (2025).

4.2 Análises físico-químicas

4.2.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

4.2.1.1 Análise dos Óleos

Dois amostras de óleo de pinus comerciais foram utilizadas, OE de pinus obtido por Harmonie aromaterapia[®], e óleo de pinho 65%, adquirido de Ballon óleos essenciais[®]. O primeiro foi utilizado nos testes de solubilidade e estabilidade, e o segundo preparado para as formulações finais utilizadas nos testes físico-químicos e potencial herbicida, ambos foram identificados através de CG-EM.

Na análise, utilizou-se 1 µL de cada amostra, injetada em um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-2010 Plus acoplado a detector de massas do tipo triplo quadrupolo modelo TQ8040 e injetor automático modelo AOC-5000 *Plus* para análises de amostras líquidas, gasosas (headspace) e microextração em fase sólida (SPME). Ainda, foi utilizado uma coluna capilar de sílica fundida Rtx-5MS (5% difenil + 95% dimetil polissiloxano) com 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A temperatura de injeção foi de 250 °C, com rampa de aquecimento, iniciando em 60 °C e aumentando 3 °C por minuto até alcançar 250 °C. O gás hélio foi o gás de arraste utilizado, com fluxo de 1,02 mL min⁻¹ no modo split, e o sistema de ionização do espectrômetro de massas foi de 70 eV. O tempo total de análise foi em torno de 70 minutos.

4.2.1.2 Identificação dos compostos

Os componentes dos óleos foram identificados com base no índice aritmético (IA), determinado por meio da utilização de uma série homóloga de hidrocarbonetos lineares saturados contendo C₉-C₂₇ átomos de carbono, injetados nas mesmas condições cromatográficas (Adams, 2017). Os índices aritméticos foram calculados com base nos tempos de retenção obtidos, comparando-os com os índices aritméticos da literatura, e seus respectivos espectros de massas (Adams, 2017; Van Der Dool; Kratz, 1963). O cálculo do IA pode ser representado pela Equação 5 (Adams, 2017):

$$AI(x) = 100 Pz + 100 * \left[\frac{RT(x) - RT(Pz)}{RT(Pz+1) - RT(Pz)} \right]$$

Onde:

IA: Índice Aritmético: Índice de retenção em relação aos *n*-alcanos;

TR(x): *Tempo de retenção*: Tempo de retenção do composto de interesse, em minutos;

TR(pz): Tempo de retenção do alcano normal com z carbonos;

TR : Tempo de retenção do alcano normal com z+1 carbonos;

Pz: Número de átomos de carbono do alcano de referência que elui antes do composto analisado.

4.2.2 Formulações

Seguindo a NBR 13875:2014, que especifica o método para avaliação da compatibilidade físico-química de produtos agrotóxicos, foram testadas diferentes formulações do bio-herbicida, a base de AP, OE de *Pinus* e adjuvantes, visando maior

solubilidade e compatibilidade. As formulações foram avaliadas em intervalos de tempo de 0h (imediatamente após o preparo), 2h, 6h e 24h (em repouso). Para verificar a estabilidade, as soluções também foram monitoradas durante 7 dias, observando-se nesse período, de forma visual, a ocorrência de separação de fases, formação de coloides ou de corpo de fundo, mudança de cor ou formação de espuma, entre outros indicativos de saturação, apontados pela norma.

Com base nas constatações obtidas nas avaliações preliminares utilizando OE de *Pinus*, AP e adjuvantes, foram preparadas formulações contendo óleo de *Pinus* 65%, AP e Tween 80, em maior escala, a fim de viabilizar as análises físico-químicas e a avaliação do potencial herbicida. As formulações foram testadas nas concentrações de 10, 25, 40, 55, 70 e 85% (v/v).

4.2.3 Condutividade elétrica

A partir das formulações preparadas, foram realizados testes de condutividade elétrica, em triplicata utilizando um condutímetro portátil da marca Satra®, modelo DDB-12L. O equipamento foi calibrado com a solução de calibração específica. A medição da condutividade elétrica permite verificar, de forma indireta, a presença e a diversidade de compostos na amostra, considerando que compostos orgânicos e inorgânicos apresentam comportamentos distintos e contribuem de maneiras variadas para a condução elétrica e a mobilidade iônica da solução (Cunha; Alves; Marques, 2017).

4.2.4 pH

O caráter ácido, básico ou neutro das amostras foi determinado por meio de análises de pH realizadas com um medidor da marca Alpax®, previamente calibrado com soluções padrão de pH 4,01 e 6,86. As medições foram efetuadas imediatamente após o preparo das soluções e, posteriormente, realizadas em intervalos semanais até o 21º dia, em triplicata, com o objetivo de avaliar a variação do pH e o comportamento das amostras ao longo do tempo.

4.2.5 Densidade

A densidade específica das amostras foi determinada com picnômetro calibrado à temperatura de 20 °C, em triplicata. O resultado é expresso em g mL⁻¹.

4.2.6 Tensão superficial

Para essa variável, utilizou-se o método gravimétrico do peso da gota, conforme a Lei de Tate, para estimar a tensão superficial em cada concentração testada (Behring *et al.*, 2004). O ensaio foi realizado em triplicata para permitir análise estatística, visando avaliar a influência das concentrações sobre a tensão superficial. Todas as soluções foram deixadas escorrer em fluxo contínuo por uma bureta posicionada sobre uma balança analítica, permitindo a medição precisa do peso das gotas. Posteriormente, a tensão superficial foi calculada utilizando as equações propostas pela Lei de Tate.

O método utilizado depende da suposição que o diâmetro multiplicado pela tensão superficial resulta na força que impede uma coluna de água de descer por um tubo estreito, ou seja, quando ocorre a formação de uma gota com peso suficiente para superar essa força, ela se desprende. A gota da massa ideal m_i se desprende imediatamente após o seu peso P se igualar às forças de tensão superficial $F\gamma$ que sustentam a gota, como demonstrado na equação:

$$F\gamma = P = m_i g \quad (1)$$

As forças de tensão $F\gamma$ que mantêm a gota ligada ao resto do líquido depende diretamente da circunferência do tubo por onde a gota irá se formar pela tensão superficial do líquido, sendo assim:

$$F\gamma = 2\pi r \gamma \quad (2)$$

Com base nas equações (1) e (2), podemos concluir que o peso da gota é diretamente proporcional ao raio do tubo r e a tensão superficial do líquido γ . Esta é a denominada Lei de Tate (3):

$$\gamma = \frac{m_j g}{2\pi r}$$

Contudo, a gota não se rompe exatamente na extremidade do tubo, mas sim, mais abaixo, com um diâmetro menor, sendo assim, existe um fator de correção conhecido como fator f , também chamado de coeficiente de contração e é determinado experimentalmente. Estima-se que aproximadamente 40% do líquido que forma a gota, permanece no tubo.

Levando em consideração o fator de correção f , visando diminuir o erro experimental podemos reescrever a lei de Tate para a massa verdadeira da gota, ainda, pode-se medir a massa de várias gotas e dividir pela quantidade das mesmas m_t/n , a nova representação da equação é demonstrada abaixo (4):

$$\gamma = \frac{m_t/n}{f} \frac{g}{2\pi r}$$

Onde:

γ = tensão superficial

m_t/n = média da massa das gotas

m_t = massa total das gotas pingadas

n = número de gotas

f = coeficiente de correlação

g = aceleração da gravidade

$2\pi r$ = circunferência do tubo

O uso dessa lei possibilita a estimativa da tensão superficial de líquidos a partir da tensão superficial da água e, na maior parte dos casos, pode-se admitir que o fator de correção f seja de 0,6.

Podemos observar que f é uma função do raio do tubo e do volume da gota, rearranjando a equação (5), abaixo, é possível determinar o raio do tubo. Assim, com os valores conhecidos de γ (água a 20 °C igual a 0,0728 N m⁻¹), é possível aplicar a lei de Tate:

$$r = \frac{m_t/n}{f} \frac{g}{2\pi\gamma}$$

4.2.7 Viscosidade

A viscosidade das diferentes concentrações do bio-herbicida foi determinada utilizando o copo Ford, metodologia baseada na NBR 5849. O orifício utilizado foi o de 3,404 mm e a temperatura ambiente de 23 °C. O copo foi previamente nivelado e então, tapou-se o orifício com o dedo e preencheu-se totalmente o copo com cada uma das soluções, evitando a formação de bolhas. Após esse procedimento, o orifício era liberado e a cronometragem do tempo iniciava-se imediatamente, até que ocorresse o escoamento total das soluções. Todos os tempos foram anotados e o processo realizado em triplicata (Barbosa; Rodrigues, 2008; Brock *et al.*, 2008).

Utilizando a equação para o orifício utilizado: $\nu = 2,314 - 15,200$, foi possível obter os valores de viscosidade cinemática, representada em cSt (mm² s⁻¹). Para que fosse possível obter a viscosidade absoluta, ou dinâmica (μ), multiplicou-se esses

valores pelos valores obtidos de densidade em experimento prévio, os resultados obtidos de viscosidade dinâmica foram apresentados na unidade de cP (centipoise).

4.3 Potencial Herbicida

Realizou-se a avaliação da ação do bio-herbicida em modalidade de pós-emergência nas plantas alvo capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees) e picão-preto (*Bidens pilosa* L.), em quatro repetições.

4.3.1 Pós-emergência

O solo utilizado foi seco em casa-de-vegetação da UTFPR-PB e peneirado, posteriormente, adicionou-se em copos plásticos com capacidade de 500 mL previamente perfurados na parte inferior para facilitar a drenagem e escoamento da água. As sementes foram alocadas em todos os copos e cobertas com uma camada de 1 cm de solo e foram irrigadas até o encharcamento. A irrigação seguiu diariamente a fim de manter a umidade necessária para germinação.

14 dias após a semeadura das duas espécies, foi realizado o desbaste, mantendo 4 plantas por copo para a espécie de picão preto, e entre 6 a 12 para a espécie de capim-annoni. Devido às condições climáticas, realizou-se a aplicação das 6 concentrações estipuladas (10, 25, 40, 55, 70 e 85% v/v) e as duas soluções controle (0% e controle adjuvante), 26 dias após a semeadura, em horário próximo ao meio dia, sob sol pleno, utilizando pulverizador costal pressurizado com CO₂, que mantém a pressão constante, garantindo uniformidade durante toda a aplicação. Equipado com barra e pontas XR 110.02, calibrado para volume de aplicação de 200 L ha⁻¹. No momento da aplicação, as plantas das duas espécies apresentavam 2 folhas verdadeiras.

A aplicação foi realizada com 4 repetições por dose. Após 3 dias da aplicação realizou-se a primeira avaliação e posteriormente as determinações seguiram de forma semanal em 7, 14 e 21 dias após a aplicação (DAA), onde foram avaliadas: altura de planta, número de folhas por planta e verificação do controle através de atribuições de notas pela Escala de Frans (1986) (descrita na Tabela 2), onde 0 é pouco controle e 100 representa controle total das plantas daninhas. No 28° dia realizou-se a avaliação quanto às medições de comprimento de parte aérea e raízes,

avaliação do controle, número de folhas por planta e biomassa seca da parte aérea e das raízes. Destaca-se que, aos 13 DAA, após a observação de folhas com tonalidade arroxeada nas plantas de picão-preto, realizou-se a aplicação das doses de NPK previamente estipuladas em todos os tratamentos, a fim de garantir que o efeito do fertilizante fosse avaliado em todas as concentrações. Para as plantas de capim-annoni, não houve necessidade de aplicação do fertilizante.

Tabela 2 - Escala de Frans (1986).

Nota	Efeito	Controle	Injúria
0	Sem efeito	Sem controle	Sem injúria ou redução;
10		Muito pobre	Leve descoloração ou atrofia;
20	Leve	Pobre	Alguma descoloração ou atrofia, ou perda por atrofia;
30		Pobre a deficiente	Injúria mais pronunciada, mas não duradoura;
40		Deficiente	Injúria moderada, normalmente com recuperação
50	Moderado	Deficiente a moderado	Injúria mais duradoura, recuperação duvidosa;
60		Moderado	Injúria duradoura, sem recuperação;
70		Inferior ao satisfatório	Injúria pesada, redução de estande;
80		Satisfatório a bom	Cultura próxima da desnutrição, poucas plantas;
90	Severo	Muito bom a excelente	Raramente restam algumas plantas;
100		Completo	Controle total

Fonte: Adaptado de Frans *et al.* (1986).

4.4 Análises estatísticas

4.4.1 Variáveis físico-químicas

As respostas das variáveis físico-químicas foram submetidas primeiramente à análise de homogeneidade de variância (teste de Levene, $p > 0,05$) e normalidade dos resíduos (teste de Shapiro-Wilk, $p > 0,05$). Os testes de condutividade e viscosidade atenderam aos pressupostos e seguiu-se com a comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey a 5% de significância. O mesmo se repetiu com a variável

pH, com a diferença de que a análise de comparação de médias se deu através da ANOVA de uma via de medidas repetidas, já que a verificação do pH se deu em dias diferentes. Já para as variáveis densidade e tensão superficial, que ao realizar os testes de normalidade e homogeneidade, não atenderam aos pressupostos, foram submetidas à análise não paramétrica pelo teste de Kruskal-Wallis, com o auxílio do teste post-hoc de Dunn com ajuste do método por Bonferroni em nível de 5% de probabilidade de erro.

4.4.2 Variáveis agronômicas

As variáveis agronômicas, altura de planta, número de folhas por planta e verificação do controle através de atribuições de notas pela Escala de Frans (1986), avaliadas até o 21° dia, bem como, comprimento de raízes, avaliação do controle, número de folhas por planta e biomassa seca de parte aérea e das raízes, que foram avaliadas no 28° dia, foram submetidas a testes de análise de variância dos dados, efetuada pelo teste F ($p < 0,05$) no software R, quando significativos realizou-se o ajuste de regressão das curvas dose-resposta, os gráficos foram feitos no software Sigma Plot 12.0.

4.4.3 Uso de curvas dose-resposta para avaliar a eficiência de produtos naturais

Curvas de dose-resposta são amplamente empregadas para descrever respostas quantitativas de plantas a diferentes níveis de tratamento ou estresse, incluindo variáveis de crescimento como altura e biomassa. Pesquisas recentes em ecologia e fisiologia vegetal ressaltam sua importância na quantificação de relações não lineares entre dose e efeito, além da estimativa de parâmetros úteis para comparação entre tratamentos (Veresoglou; Begum, 2024). Expressando os efeitos da concentração que desviam da linearidade. A relação entre doses de um herbicida, e a resposta das plantas daninhas é de fundamental importância para o entendimento de diversos aspectos incluindo a seletividade e a eficácia dos herbicidas, usando alguns parâmetros (Christoffoleti, 2002).

Os parâmetros derivados das equações ajustadas são: “a”, que representa o limite superior da curva “b”, que corresponde à inclinação, indicando a taxa de variação da resposta em função da dose, calculada a partir da diferença entre os

valores máximo e mínimo, sendo negativa em relações dose–resposta crescentes “c”, que define o limite inferior da curva e “e”, que indica a dose capaz de promover 50% da resposta da variável dependente, devendo apresentar valores positivos para melhor interpretação biológica (Streibig; Rudemo; Jensen, 1993; Ritz *et al.*, 2015).

O parâmetro “e” assume diferentes nomenclaturas conforme a variável resposta avaliada. Quando se refere à redução de 50% de uma população de plantas daninhas, é denominado C_{50} (control 50%). Para variáveis relativas expressas em porcentagem, utiliza-se ED_{50} (effective dose 50%), que corresponde, por exemplo, à dose necessária para atingir 50% de controle (Christoffoleti, 2002; Ritz *et al.*, 2015). Esse parâmetro também pode ser designado GR_{50} (growth reduction 50%) quando representa a dose requerida para reduzir em 50% variáveis relacionadas ao crescimento das plantas daninhas, como o acúmulo de biomassa (Christoffoleti; López-Ovejero, 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Identificação dos Óleos de Pinus

Para as avaliações foram adquiridos óleos de pinus de duas marcas: o óleo essencial de: Harmonie Aromaterapia® e o óleo de pinus 65%, de: Ballon óleos essenciais®. Para melhor entendimento foram classificados como OEP (Óleo essencial de pinus), utilizado no momento dos testes de compatibilidade e solubilidade, e OP65 (Óleo de pinus 65%), adquirido em maior quantidade para os testes físico-químicos e fitotóxicos. Ambos foram submetidos à análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), os compostos identificados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação do perfil químico de duas amostras comerciais de óleo de *Pinus*.

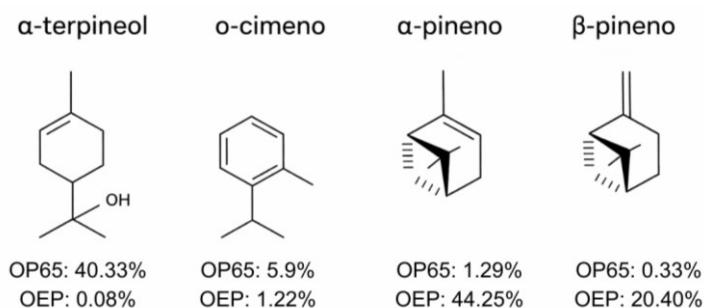
Componentes	IAL	IAC OEP	[%]	IAC OP65	[%]
Hidrocarbonetos monoterpênicos			99.12		99.44
α-pineno	932	933	44.25	932	1.29
canfeno	946	947	0.41	-	-
β-pineno	974	976	20.40	975	0.33
α-felandreno	1002	-	-	1004	0.7
mirreno	988	991	2.51	-	-
δ-3-careno	1008	1011	17.83	-	-
1,4 - cineol	1012	-	-	1014	0.43
α-terpineno	1014	1016	0.79	1016	0.91
o-cimeno	1022	1024	1.22	1023	5.9
limoneno	1024	1028	9.62	-	-
silvestreno	1025	-	-	1027	9.44
1.8 - cineol	1026	-	-	1029	0.91
γ-terpineno	1054	-	-	1057	1.41
terpinoleno	1086	1088	0.35	1087	18.06
endo-fenchol	1114	-	-	1113	1.45
1-terpineol	1130	-	-	1133	4.08
<i>trans</i> -dihidro-α-terpineol	1143	-	-	1143	4.73
<i>trans</i> -β-terpineol	1159	-	-	1163	0.31
borneol	1165	-	-	1165	0.54
terpinen-4-ol	1174	-	-	1176	1.36
α-terpineol	1186	1191	0.08	1190	40.33
γ-terpineol	1199	-	-	1197	7.26
acetato de bornila	1284	1287	1.53	-	-
Hidrocarboneto Sesquiterpeno			0.88		
(<i>E</i>)-cariofileno	1417	1421	0.88	-	-

IAL: índice aritmético da literatura (Adams, 2017). IAC: índice aritmético calculado. OEP: Óleo essencial de pinus. OP65: Óleo de pinus 65%.

Fonte: A autoria própria (2025).

Foram identificados 12 componentes no OEP, sendo os majoritários hidrocarbonetos monoterpênicos, correspondendo a 99,12% da amostra. O hidrocarboneto sesquiterpeno, (*E*)-cariofileno (0,88%) foi o único identificado fora desse padrão. Dentre os monoterpênicos, α -pineno, β -pineno, δ -3-careno foram encontrados em maiores quantidades (44,25%, 20,40% e 17,83%, respectivamente), seguido do limoneno (9,63%) e dos demais compostos. No OP65 foram identificados 18 constituintes, somente monoterpênicos. α -terpineol como componente majoritário, (40,33%), seguindo de terpinoleno (18,06%), silvestreno (9,44%), *o*-cimeno (5,9) e demais compostos em menores quantidades. Dentre os majoritários, apenas α -Terpineol, *o*-Cimeno, α -pineno e β -pineno são encontrados nas duas amostras, em quantidades diferentes, suas estruturas estão ilustradas na Figura 8.

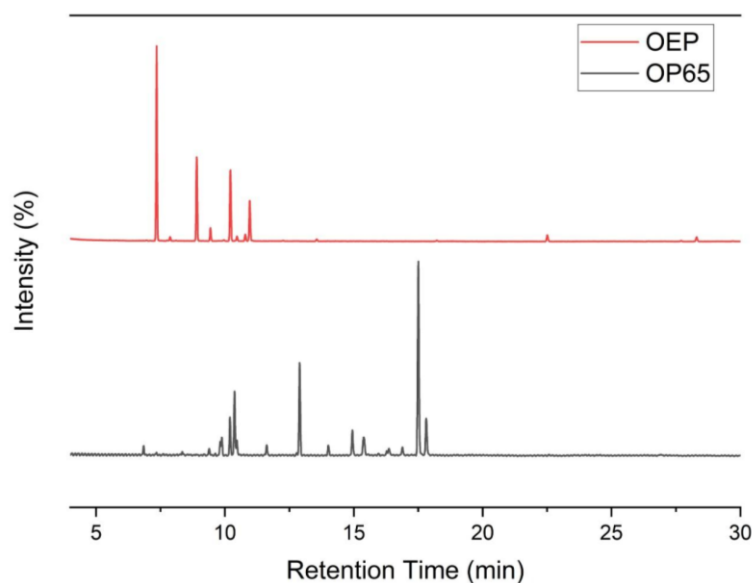
Figura 8 - Estruturas das moléculas majoritárias encontradas nas duas amostras do OE de pinus.



Fonte: Adaptado de Adams (2017).

α -terpineno também é encontrado em ambas, porém em quantidades menores, indicando distinção no perfil químico entre as amostras. Isso se deve principalmente ao fato de que o tipo de extração pode diferenciar o perfil químico de cada produto. OE é obtido da destilação direta e o OP65 oriundo de outros processos, já descritos. Os cromatogramas (Figura 9), ilustram melhor essas diferenças, é possível verificar os picos mais abundantes de cada amostra em tempos de retenção distintos.

Figura 9 - Cromatogramas das duas amostras comerciais de óleo de *pinus*.



Fonte: Adaptado de GCMS Solution (2025).

Em relação ao OEP, estudos corroboram com o observado. Ao avaliarem a composição química de OE de 4 espécies de *Pinus* (*P. mugo* Turra, *P. nigra*, *P. sylvestris* e *P. halepensis* Miller), através de CG-EM, Mirković *et al.*, (2024) observaram que todos eram majoritariamente formados por hidrocarbonetos monoterpênicos, seguidos dos sesquiterpênicos, dentre eles, α -pineno, (*E*)-cariofileno, limoneno, germacreno D, mirceno e δ -3-careno. Sendo o α -pineno o mais abundante em todas as amostras de OEs. Apresentando teores de 54,42% e 40,00% nos OEs das acículas e das pinhas de *P. nigra*, 39,82% e 37,86% nos OEs das acículas e das pinhas de *P. sylvestris*, 47,47% nas pinhas e 17,02% nas acículas de *P. halepensis* e 11,18% no OE das folhas de *P. mugo*.

Em concordância, Ioannou *et al.*, (2014), verificaram a composição química dos OEs de 46 espécies de *Pinus*, obtidos por meio de hidrodestilação das folhas. Dando ênfase na espécie *P. sylvestris*, e subespécie, *Scotica*, verificou-se nas amostras, 34,4% de α -pineno em *P. sylvestris*, enquanto que a amostra *P. sylvestris* subsp. *scotica* apresentou apenas 9,4% do monoterpeno. δ -3-careno e cadineno foram observados nas amostras de *P. sylvestris* (representando 10,7% e 7,1%, respectivamente), esses não se estiveram presentes na amostra de *P. sylvestris* subsp. *Scotica*. Outros compostos como β -pineno, β -cariofileno e germacreno D, foram observados em ambas as amostras em quantidades mais moderadas. Em resumo, os autores apontam que todas as espécies analisadas na pesquisa,

apresentaram em sua maioria mono e sesquiterpenos, sendo α e β -pineno, limoneno, δ -3-careno e β -felandreno os monoterpenos presentes na maioria das amostras e em maiores quantidades, assim como os sesquiterpenos germacreno D e β -cariofileno.

Ankney *et al.*, (2022), analisaram OE das acículas de *P. ponderosa*, *P. contorta* e *P. flexilis*. Identificaram majoritariamente α -pineno (21,5 a 55,3%), metil chavicol (8,5 a 41,5%), β -pineno (3,6 a 9,6%) e γ -careno (3,6 a 6,2%) nas amostras de *P. ponderosa*. Nas amostras de OE de *P. contorta* identificaram α -felandreno (23,8%) e terpinen-4-ol (11,0%). E, para o OE de *P. flexilis*, identificaram α -pineno (37,1%), β -pineno (21,9%), acetato de bornila (12,8%) e canfeno (8,5%).

Também Kahya *et al.*, (2025) ao verificarem o perfil químico de OE de *Pinus nigra* J.F. Arnold, obtido de origem comercial (Orlife Global International Trade Company, Istambul, Turquia), verificaram ainda maior quantidade do monoterpeno majoritário, α -pineno (79,3%), seguindo de constituintes menos pronunciados *trans*-verbenol (4,4%), óxido de α -pineno (2%), camfeno (1,7%), limoneno (1,7%), verbenona (1,6%), e β -pineno (1,4%).

Hoai *et al.*, (2015), verificou a partir de CG-MS de OE extraído das acículas de *P. sylvestris* por hidrodestilação, constituintes principais α -pineno e canfeno (48,1 e 10,1%, respectivamente).

Autores avaliaram ao longo dos anos, OEs de 3 espécies de pinus: *P. patula*, *P. nigra* e *P. radiata*. Ao compararem o perfil químico notou-se diferenciações, *P. patula* apresentou composição: α -pineno 35,2%, β -felandreno (19,5%) e (*Z*)-cariofileno (8,9%). *P. radiata*: 15,22% de α -pineno, 40,23% de β -pineno e o OE que apresentou maior distinção foi *P. nigra*: 16,7% de D-germacreno, 9% de d-cadineno, e (*E*)-cariofileno (8,9%). Verificaram potencial herbicida em: *Phalaris canariensis* L., *Trifolium campestre* Schreb. *Sinapis arvensis* L., e *Lolium rigidum* com concentrações de 0,1, 2, 3, 4, 5 e 6 $\mu\text{L mL}^{-1}$ em placas de petri e em câmara de crescimento com fotoperíodo e temperatura controlados (25 °C/12 h). Todos os OEs inibiram completamente a germinação das plantas alvo, nas concentrações mais elevadas, ainda verificaram maiores danos no crescimento de raízes e parte aérea nas plantas dicotiledôneas (*S. arvensis* L. e *T. campestre* Schre) do que nas monocotiledôneas (*P. canariensis* L., *L. rigidum*) (Amri *et al.*, 2011, 2017; Ismail *et al.*, 2021). Podemos observar, por meio de comparação com a Tabela 3, que esses estudos relatados identificaram metabólitos similares aos encontrados nas amostras de OEP. Conforme observado na tabela 3, as amostras de OP65 se destacam por apresentar α -terpineol

como majoritário e α e β -pineno em menores quantidades. Santos *et al.*, (2025) ao analisarem por CG–EM uma amostra comercial de óleo de Pinus 65% (adquirido de NC Aromas®), observaram que, dentre os monoterpenos identificados, o α -terpineol foi o composto mais abundante (28,78%), seguido por terpinoleno (15,57%) e limoneno (10,35%). Perfil químico semelhante foi observado por Jirovetz *et al.*, (2005) em amostras de óleo obtido da espécie de *P. pinaster* adquirido comercialmente, que apresentaram elevado teor de α -terpineol (67,3%).

Ruas *et al.*, (2025) também avaliaram amostras de OE obtidos das folhas de *Pinus pinaster*, oriundos do comércio local de Portugal continental e do arquipélago dos Açores, demonstraram como compostos majoritários α -pineno (entre 27,0 e 44,6%) and β -pineno (entre 18,8 e 28%) em três amostras, enquanto que a composição dos hidrolatos foi majoritariamente constituído por α -terpineol (entre 38,1 e 43,8%), seguido de verbenona (entre 17,9 e 28,7%). Chizzola *et al.*, (2021), também verificaram α -terpineol como majoritário apenas no hidrolato de e *Pinus Cembra*, de 28 a 34%, seguido de terpinen-4-ol (6 a 8%), e verbenona (6 a 7%). Enquanto que no OE os compostos majoritários foram: α -pineno (36 a 37%), β -felandreno (27 a 30%), e β -pineno (7 a 9%).

Ao α -Terpineol, é atribuída capacidade de inativar organismos vivos, atuando como inseticida, fungicida e desinfetante, porém suas aplicações podem ser ampliadas, devido a seus efeitos antioxidantes, anti-inflamatórios, anti proliferativos, antimicrobianos e analgésicos (Khaleel; Tabanca; Buchbauer, 2018). Jing *et al.*, (2015) avaliaram a capacidade antifúngica do α -terpineol, observando forte inibição de *P. digitatum*, com concentração inibitória mínima (CIM) de 2,00 $\mu\text{L mL}^{-1}$ e concentração fungicida mínima (CFM) de 8,00 $\mu\text{L mL}^{-1}$.

Se tratando do potencial herbicida do OP, Giepen; Neto; Köpke, (2014) verificaram que, após a aplicação sobre palha de aveia, (plantas daninhas presentes: *Brachiaria plantaginea*, *Euphorbia heterophylla*, *Bidens pilosa* e *Alternanthera tenella*.), o controle total foi de 52% na primeira aplicação, 56% na segunda e 67% na terceira.

Em alguns OEs, como o de *Origanum majorana*, observou-se α -terpineol como majoritário (29,28 %), e a ele foi atribuído potencial herbicida controlando 79,33% de *A. retroflexus*, 84,67% de *L. serriola*, 67,33% de *R. crispus* e 77,33% de *T. arvense* (Kordali *et al.*, 2022). Da mesma forma, ao notarem o mesmo comportamento em OE de *Lavandula angustifolia* Mill, os autores avaliaram a eficácia desse monoterpeno

isolado (96% de pureza) em *Setaria verticillata* (L.) P. Beauv., concluíram que ele foi responsável por inibir 72,83% de germinação e 46,68% do comprimento das raízes das plantas alvo (Koiou; Vasilakoglou; Dhima, 2020).

Igualmente, observou-se o α -terpineol como um dos majoritários nos compostos voláteis de folhas e flores de *Mikania micrantha*. A partir do composto isolado (Sigma-Aldrich, com grau de pureza entre 95 e 99%) avaliou-se a germinação de sementes e crescimento de plântulas de *B. pilosa*, nas doses de 0,1; 0,5; 1,0; 10; 50; 100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$. Autores confirmam que a dose 0,5 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziu as taxas de germinação e o comprimento da parte aérea e das raízes das plantas receptoras (Ma et al., 2021).

Os óleos de pinus (OEP e OP65) analisados neste trabalho são oriundos de diferentes métodos de extração, justificando dessa forma algumas diferenças na composição química das amostras. Vale ressaltar que a composição química dos compostos naturais obtidos de fontes vegetais podem variar em função de diversos fatores, incluindo espécie da planta, clima, localização geográfica, época e horário de colheita, genótipo, método de secagem, parte da planta utilizada para destilação, técnica de extração empregada, entre outros fatores (Mofikoya; Mäkinen; Jänis, 2020).

5.2 Formulações e solubilidade

O AP decantado foi adquirido da empresa Citromax[®], carvoaria localizada em São Lourenço do Oeste - SC. Obtido a partir da queima de *Eucalyptus grandis*, na temperatura entre 120 e 130 °C. Para a obtenção do AP decantado, a empresa manteve o AP bruto em repouso, decantando por cerca de seis meses. O rendimento da produção é de 600 L em forno com capacidade de 12 m³ de material vegetal.

Em se tratando da elucidação do perfil químico do AP, a identificação foi realizada previamente por membros do grupo de pesquisa. Pesenti (2021) identificou compostos presentes nas 3 frações (bruto, decantado e destilado) com dois solventes (*n*-hexano e clorofórmio). Para o AP bruto, foram identificados como majoritários 3,5-dimetoxi-4-hidroxi-tolueno (23,28%), 5-*tert*-butilpirogolol (12,94%) e siringol 2,6-dimetoxi-fenol (34,67%), na fração hexânica. Este último, esteve presente de forma mais abundante nas duas frações, destacando-se por representar 29,98% da amostra clorofórmica.

Para as frações de AP decantada, observou-se como majoritários 3,5-dimetóxi-4-hidróxi-tolueno (19,94%), 5-*tert*-butil-pirogolol (16,45%) e 2,6-dimetóxi-fenol

(siringol) (18,16%), na fração hexânica, e 2,6-dimetóxi-fenol (siringol) (38,53%) e 3,5-dimetóxi-4-hidróxi-tolueno (12,30%), na fração clorofórmica. A fração destilada teve uma pequena variação em relação às demais, onde foram observados os mesmos compostos identificados nas anteriores, porém, em menores quantidades, provavelmente devido ao processo de destilação, que diminuiu drasticamente a disponibilidade de compostos fenólicos, observados apenas na fração hexânica e em pequenas quantidades, 2,6-dimetóxi-fenol (0,78%), 3,5-dimetóxi-4-hidróxi-tolueno (0,79%) e 5-*tert*-butil-pirogalol (1,65%). Os majoritários da fração destilada foram tetrapentacontano (11,14%) e tetratetracontano (12,71%) na fração hexânica, e 4,5-dimetil-1H-imidazol (26,64%) e o fenol (19,41%) na clorofórmica.

Araújo (2025), também realizou a verificação do perfil químico de 3 frações do AP, observando os compostos majoritários: 2,6-dimetoxi-fenol (siringol), representando 15,99% na amostra bruta do AP na fração hexânica e 57,08% na clorofórmica, na amostra decantada 21,98% e 48,43% (respectivamente nas frações hexânica e clorofórmica) e 10,37% na fração clorofórmica do AP destilado. O composto 2-metoxifenol também foi encontrado em todas as amostras nas seguintes concentrações: 7,19% e 4,21% nas frações hexânica e clorofórmica do AP bruto, respectivamente, 5,53% e 3,42% nas frações hexânica e clorofórmica do AP decantado e 14,18% no AP destilado (fração clorofórmica). Já o 2-metoxi-4-metilfenol (creosol), não foi identificado somente na fração bruta clorofórmica, nas demais frações foi identificado: 7,32% na bruta hexânica e 5,11% na decantada hexânica, 2,06% na decantada clorofórmica e 4,77% na destilada clorofórmica. O composto 5-*tert*-butilpirogolol apenas não foi identificado na amostra destilada clorofórmica, estando presente nas demais, com concentrações: 15,68% e 3,25% no AP bruto, nas frações hexânica e clorofórmica respectivamente, 15,68% e 7,22% nas frações decantadas (hexânica e clorofórmica, respectivamente). O composto 4,5-dimetil-1H-imidazol aparece como majoritário da fração destilada clorofórmica.

O autor ainda destaca que 2,6-dimetoxi-fenol (siringol) aparece em todas as amostras e dá ênfase que ele é possivelmente o principal composto ativo do AP, e devido às suas características fitotóxicas, é o composto responsável pelo potencial herbicida. Além dele, 2-metoxifenol (guaiacol) aparece em todas as amostras, mas em menor quantidade, comparadas ao 2,6-dimetoxi-fenol (siringol). Esses resultados corroboram com Pesenti (2021) e auxiliam na caracterização do perfil químico do AP

e na elucidação de quais os potenciais compostos responsáveis pela fitotoxicidade desse coproduto carvoeiro.

A fração escolhida para ser utilizada nesse trabalho foi a decantada, por ser a forma mais comum de comercialização pelas carvoarias e, além disso, foi a fração que apresentou resultados mais promissores como inibidor de plantas daninhas (Pilatti, 2025). A autora observou que as soluções (10, 25, 40, 55, 70, 85 e 100%) de AP causaram maior fitotoxicidade nas plantas alvo capim-annoni (*Eragrostis plana* Ness), leiteiro (*Euphorbia heterophylla*) e feijão (*Phaseolus vulgaris*) quando submetidas à fração decantada do AP, na modalidade de pós-emergência. Além disso, observou-se percentuais altos de mortalidade nas concentrações acima de 55%, dando ênfase nas plantas de leiteiro, que foram as mais atingidas.

Devido à necessidade de homogeneizar a mistura, em razão da incompatibilidade entre as polaridades (OE majoritariamente apolar, e o AP, por ser predominantemente aquoso, apresenta maior polaridade) ao longo dos ensaios foram adicionados adjuvantes. Foram avaliados os tensoativos Tween 20 e Tween 80, tanto isoladamente quanto em combinação com o Span 80, nas seguintes proporções: 9:1 (Tween 20:Span 80), 1:1 (Tween 80:Span 80) e 9:1 (Tween 80:Span 80). Os adjuvantes foram selecionados com base em estudos prévios realizados pelo grupo (Araújo, 2025).

Os ensaios das formulações e testes de solubilidade foram iniciados com a combinação de AP e OE na proporção de 1:1, sem a adição de adjuvantes. Observou-se imediatamente a separação de fases, indicando a incompatibilidade entre os componentes devido à polaridade, tal feito pode ser observado na Figura 10a. Neste caso, ao notar a incompatibilidade entre os produtos, adicionou-se algumas gotas do adjuvante TW20, e água destilada, o efeito imediato pode ser observado na Figura 10b, nota-se que ocorre interação entre os produtos e também certa homogeneidade, porém grande formação de espuma na borda superior, efeito que é indesejado.

Figura 10 - Testes da homogeneidade a) somente AP + OE; b) mistura OE, AP, água e TW20.



Fonte: autoria própria (2025).

Dando continuidade nas avaliações, com exceção das formulações 3, 6, 7 e 9, todas as demais mantiveram a proporção de 83% de produto natural para 17% de adjuvante, por isso, na formulação número 2, foram adicionados 0,83 mL de Tween 20 e o volume foi completado com água destilada para 25 mL, na Figura 9b, é possível observar que logo após a adição do adjuvante e da água, houve formação de espuma e uma leve separação de fases.

Os demais testes foram conduzidos mantendo a proporção 1:1 entre os PN (AP e OE) e adjuvantes, variando a quantidade de água na solução (Tabela 4). A exceção foi feita aos testes 3, 4, 5 e 11, nos quais se alterou a proporção de OE ou do AP. No teste 3 adicionou-se menos AP em relação ao OE, e nos 4, 5 e 11 optou-se por realizar o teste com mais AP, sempre visando a melhor homogeneidade da solução. Além disso, a partir do segundo teste, o procedimento experimental foi padronizado da seguinte forma: em um Becker, adicionava-se primeiramente o OE, seguido do adjuvante e, por fim, da água. A solução obtida era então submetida a banho de ultrassom, à temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) e mantida sob agitação durante todo o processo, posteriormente, realizava-se a adição do AP. Todas as formulações testadas podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Formulações testadas apresentando as proporções de OE, AP e adjuvantes, utilizadas nos testes.

	OE (mL)	AP (mL)	Adjuvante(s)	Qtde Adjuvante (mL)	H ₂ O (mL)
2	2,5	2,5	Tween 20	0,83	19,17
3	2,5	2,0	Tween 20	1,30	19,20
4	2,5	1,5	Tween 20	0,67	19,20
5	2,0	2,5	Tween 20	0,75	19,75
6	2,0	2,0	Tween 20	0,20	15,80
7	2,0	2,0	9:1 Tween 20 : Span 80	0,20	15,80
8	2,0	2,0	1:1 Tween 80 : Span 80	0,68	15,32
9	2,0	2,0	9:1 Tween 80 : Span 80	0,20	15,80

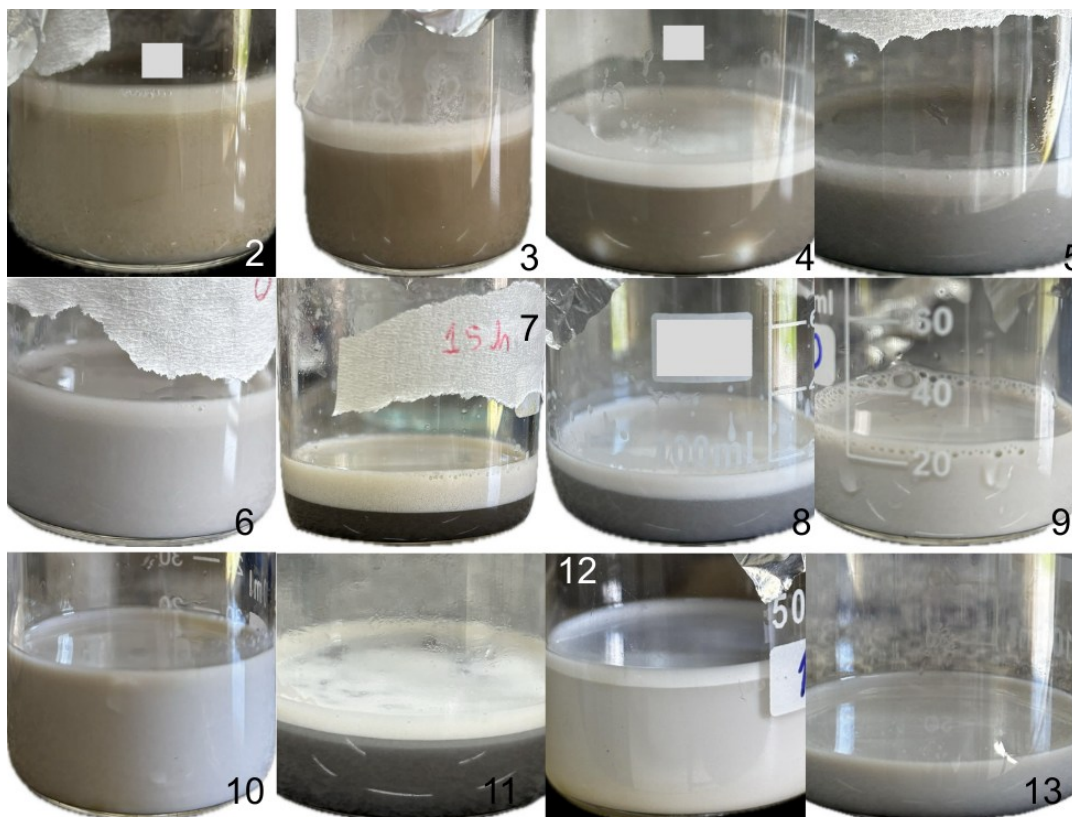
	OE (mL)	AP (mL)	Adjuvante(s)	Qtde Adjuvante (mL)	H ₂ O (mL)
10	2,08	2,08	Tween 80	0,83	17,09
11	1,6	2,4	9:1 Tween 80 : Span 80	0,68	15,32
11	1,66	1,66	Tween 80	0,68	16,00
13	2,77	2,77	Tween 80	1,13	13,33

Fonte: Autoria própria (2025).

Durante todas as etapas, observaram-se possíveis características indicativas de instabilidade, como separação de fases, formação de espuma ou de aspecto “talhado”, entre outras alterações como mudança de cor. Tais características podem ser verificadas na Figura 11, onde estão as fotos obtidas logo em seguida a preparação de cada formulação. Também se aferiu o pH das amostras que apresentaram o valor médio de 4,26, considerando dessa forma, o caráter ácido das formulações, atribuído à presença do AP.

Dentre as formulações, a maioria apresentou formação de duas fases e formação de espuma, o teste 9 destacou-se por apresentar boa homogeneidade logo após a mistura dos componentes. Esse resultado foi atribuído ao uso exclusivo de Tween 80 como adjuvante, sugerindo uma maior eficácia desse tensoativo na estabilização da formulação.

Figura 11 - Formulações testes logo após preparadas enumeradas de 2 a 12, correspondem às quantidades presentes na Tabela 3.



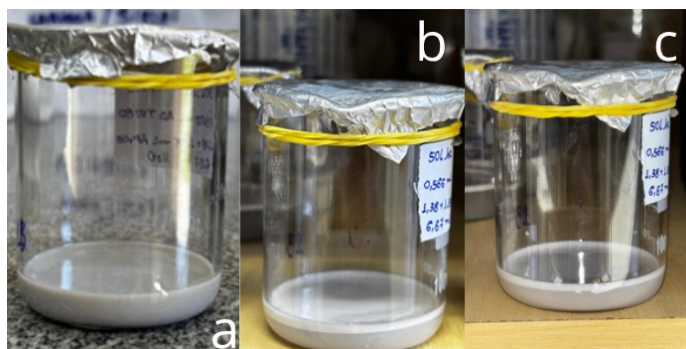
Fonte: Autoria própria (2025).

As formulações 10 e 13 apresentaram melhor desempenho em termos de solubilidade e homogeneidade, onde, logo após a adição dos componentes, foi possível observar a formação de um sistema monofásico visualmente homogêneo e estabilizado (observado nas imagens 10 e 13 da Figura 11). Diante desses resultados, decidiu-se monitorar a formulação 13 com maior frequência, com o objetivo de avaliar o tempo de estabilidade visual ao longo dos dias.

Vale destacar que a formulação número 13 foi desenvolvida com base em tentativas anteriores conduzidas pelo grupo de pesquisa, respeitando a proporção de 83% de PN e 17% de adjuvante, também foi preparada considerando a proporção de 50 L de PN para 150 L de calda (Giepen; Neto; Köpke, 2014). A formulação teste, com volume total de 20 mL, foi composta por 5,54 mL de PN (na proporção 1:1 entre OE e AP) e 1,13 mL de Tween 80, sendo o volume restante completado com água destilada. Durante o preparo, observou-se certa dificuldade na solubilização da mistura após a adição da água, no entanto, após agitação em banho ultrassônico, a solução adquiriu

rapidamente aspecto leitoso e uniforme. A adição final do AP manteve a formulação homogênea e em uma fase, observada na Figura 12a.

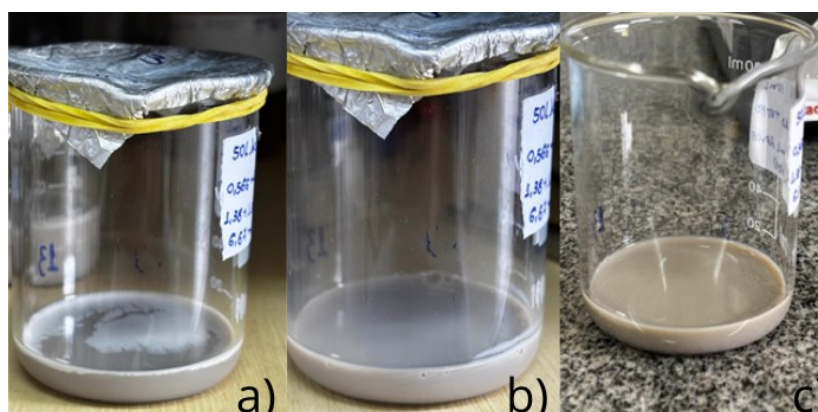
Figura 12 - Formulação número 13: a) logo após o preparo; b) 2 horas após preparo; c) 24 horas após preparada.



Fonte: Autoria própria (2025).

A formulação foi então armazenada em local fechado para que não houvesse nenhum tipo agitação, e então permaneceu sendo observada por semanas. Observou-se, nas primeiras 2 horas uma leve separação de fases na solução, que também foi observada em 24 horas (Figura 12c), e 7 dias depois da preparação (Figura 13a). No entanto, após breve agitação, a homogeneidade foi restabelecida e mantida por aproximadamente 10 minutos. Esse comportamento pode ser visualizado nas imagens a seguir, nas quais, após sete dias, a formulação foi agitada por um minuto e, em seguida, deixada em repouso. Constatou-se que a solução se manteve homogênea durante o período de 10 minutos. Após esse período, foi possível observar leve formação de duas fases.

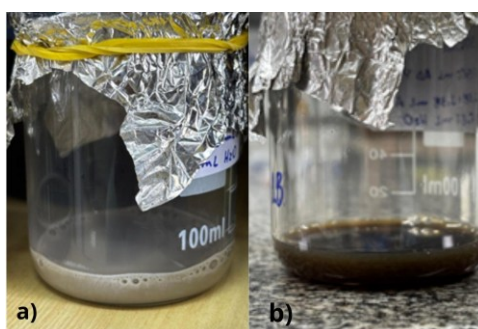
Figura 13 - Formulação 13: a) 7 dias em repouso sem agitação; b) Após agitação; c) Em repouso por 10 minutos após agitação.



Fonte: Autoria própria (2025).

O mesmo teste foi repetido 10 dias depois e o resultado está representado na Figura 14a, onde se verifica que a formulação permanece homogênea. Em 21 dias após o preparo da solução foi possível identificar que não havia mais aspecto leitoso, a solução estava translúcida e sem a visualização de duas fases, apresentando pH igual a 3,03 (Figura 14b).

Figura 14 - Formulação número 13: a) Teste repetido 10 dias depois; b) Repetido 21 dias depois.



Fonte: Autoria própria (2025).

Considerando os resultados obtidos com a formulação teste número 13, no que se refere à homogeneização e estabilidade, bem como os ensaios preliminares realizados separadamente pelo grupo de pesquisa, que evidenciaram o potencial fitotóxico do óleo de *Pinus* associado a adjuvantes e do AP sobre plantas daninhas (Pilatti, 2025), se definiram as concentrações de 10%, 25%, 40%, 55%, 70% e 85% para a formulação do bio-herbicida (OP65+AP+TW80). Com a necessidade de preparar volumes maiores das soluções para a continuidade dos ensaios, optou-se pela utilização do óleo de pinus 65 da marca Baloon[®], o qual também foi caracterizado quimicamente por meio de CG-MS, como descrito anteriormente.

As soluções mantiveram o padrão de 17% de adjuvante e 83% de PN (proporção de 1:1 de AP e OP65). Na Tabela 5, apresentada abaixo é possível verificar as concentrações testadas e os respectivos volumes dos componentes utilizados nas diferentes concentrações das soluções.

Tabela 5 - Proporção das matérias primas utilizadas no preparo das soluções.

Dose (% v/v)	OP65 (mL)	AP (mL)	TW80 (mL)	H ₂ O (mL)
Controle adj	-	-	5,10	294,9
10	12,45	12,45	5,10	270

Dose (% v/v)	OP65 (mL)	AP (mL)	TW80 (mL)	H ₂ O (mL)
25	31,12	31,12	12,75	225
40	49,80	49,80	20,40	180
55	68,47	68,47	28,05	135
70	87,15	87,15	35,70	90
85	105,83	105,83	43,35	45

Fonte: Autoria própria (2025).

Todas as concentrações apresentaram-se homogêneas e estáveis imediatamente após a preparação, sem a ocorrência de alterações visíveis, como formação de grânulos ou separação de fases. As duas soluções com maiores concentrações (70% e 85%) mostraram-se mais viscosas em comparação às demais, em razão da menor proporção de água utilizada em sua composição, essas características podem ser observadas na Figura 15 ilustrada abaixo, representando as amostras 4h depois do preparo.

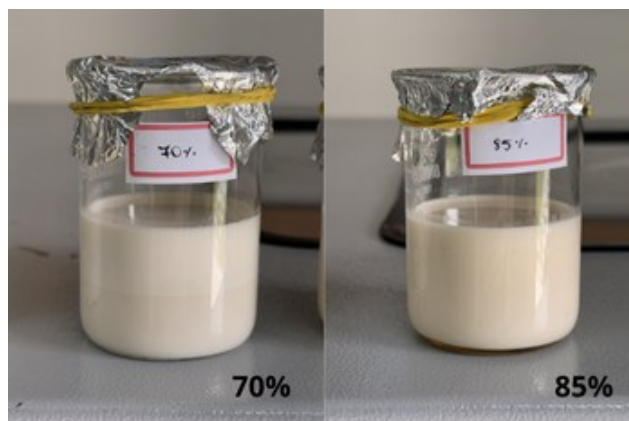
Figura 15 - Todas as concentrações (ordem decrescente (% v/v)) 4h após o preparo.



Fonte: Autoria própria (2025).

Todas as amostras foram armazenadas e monitoradas diariamente, com o objetivo de verificar possíveis alterações em suas características físico-químicas. A principal modificação observada foi a separação de fases na concentração de 85%, ocorrida aproximadamente três dias após o preparo. Na concentração de 70%, também foi observada a formação de duas fases, também após três dias, porém de forma menos pronunciada, conforme ilustrado na Imagem 16, abaixo:

Figura 16 - Soluções mantidas em repouso por 3 dias apresentando leve separação de fases.

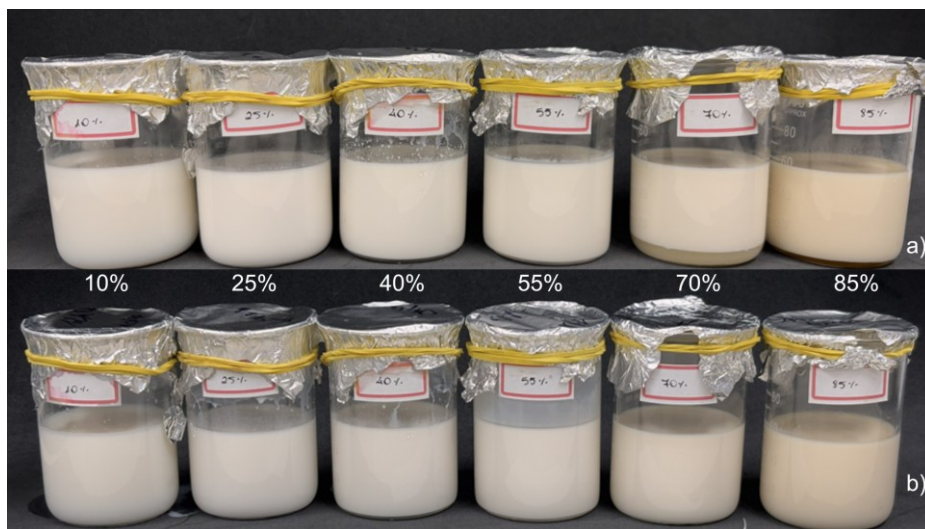


Fonte: Autoria própria (2025).

As soluções foram homogeneizadas e, notou-se que elas voltaram para suas características iniciais, onde permaneceram estáveis por 24 h. É possível afirmar que as soluções se mantiveram estáveis, sem verificação de separação de fases, por um período de três dias, indicando que nessas condições, e nesse período as soluções podem ser utilizadas após agitação. As demais concentrações não apresentaram nenhum indicativo de saturação.

Em seguida, foram novamente mantidas em repouso com o objetivo de registrar por quantos dias permaneceram estáveis e aptas para uso. Aos 7 dias após preparo, notou-se separação de fases mais acentuada na solução de concentração 70%, quando comparada a avaliação visual do 3º dia. Enquanto que a solução 85% estava com o mesmo volume de separação, essas características podem ser visualizadas na Figura 17. Logo após breve agitação para homogeneização das soluções elas adquiriram novamente aspecto do momento em que foram preparadas. Características semelhantes foram verificadas no 14º dia após preparo.

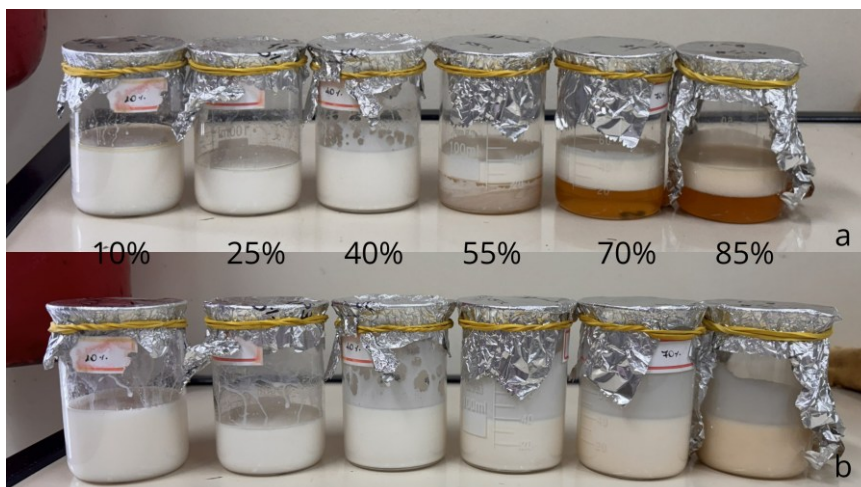
Figura 17 - Soluções em: a) repouso por 7 dias; b) Logo após breve agitação.



Fonte: Autoria própria (2025).

A última observação se deu 40 dias após o preparo. Observa-se através da Figura 16a, a ocorrência de formação de duas fases em todas as soluções, mesmo que pequenas como as de concentrações 10 e 25% v/v. As mais pronunciadas são observadas a partir da 55% v/v, com separação de fases bem visível. As soluções 70 e 85% v/v se separam completamente, quando observadas visualmente. Assim que foram agitadas manualmente por cerca de 1 minuto (Figura 18b), todas as soluções voltam a ficar homogêneas e sem formação de fases, permanecendo por no mínimo 6 horas dessa forma. A partir de tal observação podemos concluir que as diferentes concentrações podem ficar armazenadas nesse período e após realizar agitação elas podem ser utilizadas. O que não podemos concluir é que a eficiência do herbicida será a mesma ou melhor, que a utilizada logo após preparo.

Figura 18 - Soluções das diferentes concentrações em: a) repouso por 40 dias; b) logo após agitação.



Fonte: Autoria própria (2025).

5.3 Análises das propriedades Físico-Químicas

Após avaliar o comportamento da formulação 13, composta por 2,77 mL de AP, 2,77 mL de OE e 1,13 mL de TW80, mantendo a proporção de 83% de PN e 17% de TW80 foram definidas as concentrações a serem testadas (10, 25, 40, 55, 70 e 85%), com óleo de *Pinus* 65% substituindo o OE. Em seguida, cada solução foi submetida às análises físico-químicas de condutividade elétrica, viscosidade, pH, densidade e tensão superficial. Os resultados são apresentados a seguir.

5.3.1 Condutividade elétrica

Através das análises estatísticas realizadas para variável condutividade, observou-se diferença significativa entre as concentrações ($p < 0,001$), possível de ser observado na Tabela 6, demonstrando que as alterações de concentração da formulação influenciaram na condutividade elétrica.

Tabela 6 - Análise de variância variável condutividade.

Causas de variação	QM			
	GL	CV (%)	F	p-valor
Concentrações	6	1,47	2641,02	<0,001
Resíduos	14			

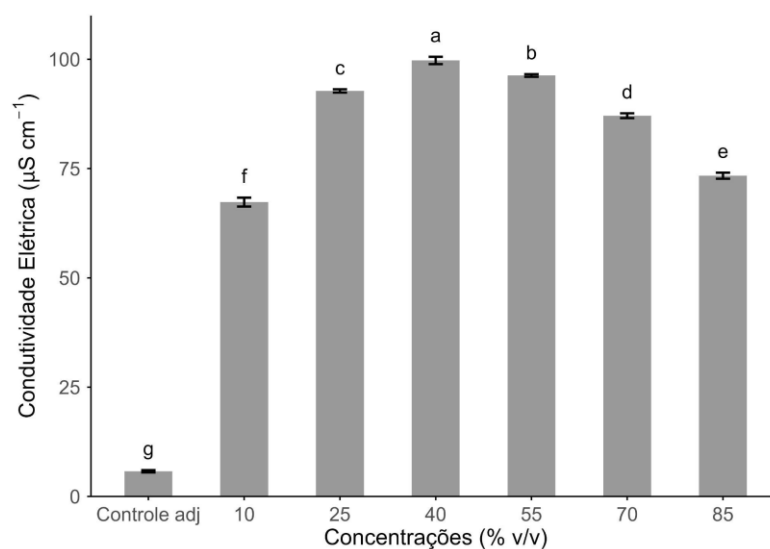
GL - Graus de liberdade. CV- Coeficiente de variação em percentual.

Fonte: Autoria própria (2025).

Para essa variável, optou-se por não utilizar água destilada como controle, já que a mesma não apresenta condutividade, não servindo como referência adequada, utilizou-se somente o “Controle adj”, que corresponde a uma mistura de água destilada + adjuvante. O adjuvante utilizado (Tween 80), por sua vez, diminui a disponibilidade de íons na solução, por ser um tensoativo não-iônico.

O padrão de condutividade aumentou conforme acréscimo da concentração (Figura 19), atingindo seu valor máximo ($99,73 \mu\text{S cm}^{-1}$) na dose 40% (v/v). A partir dessa concentração, os valores de condutividade passaram a diminuir gradualmente até a dose de 85% (v/v). O teste de comparação de médias permitiu verificar que todas as doses diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$), isso se deve ao fato da variação interna de cada grupo, que foi muito pequena, enquanto as médias entre as concentrações apresentaram diferenças maiores.

Figura 19 - Gráfico do efeito da concentração do bio-herbicida sobre a condutividade elétrica



Fonte: Autoria própria (2025).

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as médias, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Pesenti (2021), obteve valores de condutividade mais acentuados ao avaliar essa característica em amostras da fração decantada e pura do AP, sem adição de outros produtos naturais, o valor da média observada foi de $1014,33 \mu\text{S}$. Comparando com os resultados obtidos, podemos afirmar que a adição do OP65 pode ter limitado a presença de íons na solução. Entretanto, a principal redução observada pode estar associada à adição do surfactante não iônico Tween 80, o qual promove diminuição

significativa da concentração de íons livres no meio. Ressalta-se que não foram encontrados, na literatura, estudos que permitam comparação direta, uma vez que a combinação desses dois componentes se mostra inédita. A análise da disponibilidade iônica de uma formulação de herbicida é essencial, para que sejam verificadas quaisquer incompatibilidades, de forma a otimizar a eficácia e garantir a sustentabilidade na aplicação e a estabilidade do produto (Basílio *et al.*, 2024). Segundo os mesmos autores, adjuvantes com baixos valores de condutividade elétrica, melhoram a estabilidade das formulações, podendo ser essenciais em formulações que envolvam produtos naturais. Segundo Cunha; Alves; Marques (2017) o efeito da condutividade elétrica na eficácia de herbicidas não é totalmente esclarecido na literatura, aspectos como solubilidade em água e otimização da absorção pela planta podem estar atrelados a essa característica, e devem ser verificados em pesquisas futuras, bem como, a interação com adjuvantes e como herbicidas oriundos de produtos naturais se comportam diante das variações.

5.3.2 Viscosidade

Houve diferença significativa entre as concentrações (p -valor $<0,001$), tal observação permite confirmar que as variações nas concentrações do bio-herbicida influenciaram significativamente a viscosidade (Tabela 7).

Tabela 7 - Análise de variância viscosidade.

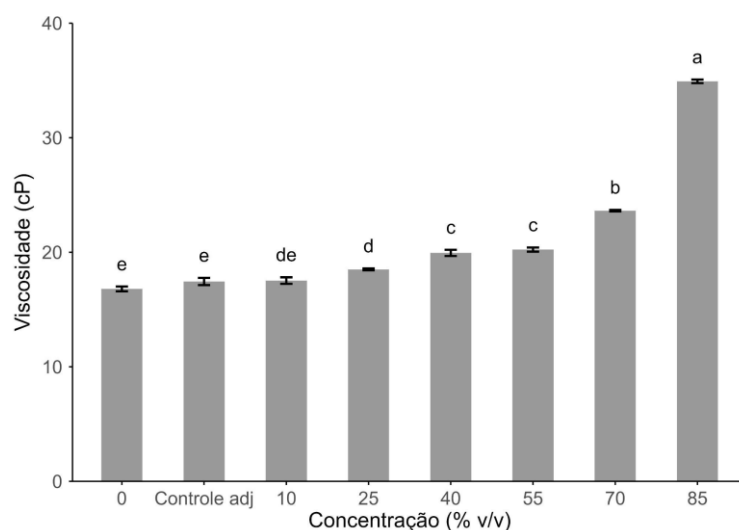
Causas de variação	QM			
	GL	CV (%)	F	p-valor
Concentrações	7	1,76	780,053	<0,001
Resíduos	16			

GL - Graus de liberdade. CV– Coeficiente de variação em percentual.

Fonte: Autoria própria (2025).

O gráfico da Figura 20 permite observar que a viscosidade dinâmica das amostras aumenta progressivamente com o aumento da concentração das soluções, efeito esperado, pois com o aumento da concentração, aumenta a quantidade de AP, OP65 e adjuvante na solução, e diminui progressivamente a quantidade de água.

Figura 20 - Gráfico de comparação de médias variável viscosidade.



Fonte: Autoria própria (2025).

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as médias, pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p \leq 0,05$).

Observa-se que nas menores concentrações (0%, controle adjuvante e 10% (v/v)), os valores de viscosidade são semelhantes entre si, não diferindo estatisticamente, situando-se em torno de 16, 17 cP. À medida que a concentração aumenta, verifica-se um aumento gradual da viscosidade, com diferença significativa a partir de 25% (v/v), que não difere estatisticamente somente da 10% (v/v). Entre as concentrações 25 a 55% (v/v), o aumento ocorre suavemente, sendo 40 e 55% (v/v) estatisticamente iguais pelo teste de tukey a 5% de significância. A partir da concentração 70% (v/v), o aumento da viscosidade ocorre de forma mais pronunciada, destacando o maior valor encontrado em 85% (v/v). As duas maiores concentrações diferem entre si e entre as demais.

O aumento da viscosidade da calda de pulverização influencia a eficiência da aplicação do herbicida, uma vez que favorece a formação de gotas de maior diâmetro, contribuindo para a redução da deriva, e consecutivamente maior deposição sobre as folhas e melhor absorção. A deriva está associada, principalmente, à formação de gotas muito finas, que são facilmente transportadas pelo vento, resultando em perdas do produto e redução da eficiência de controle de plantas daninhas (Polli, Estefania Gomieri *et al.*, 2021). Nesse contexto, os adjuvantes desempenham papel fundamental, pois apresentam propriedades que promovem o aumento da viscosidade da calda, sendo que concentrações mais elevadas tendem a potencializar esse efeito.

Estudo avaliou o efeito de oito adjuvantes comerciais sobre propriedades físico-químicas da calda de pulverização (pH, condutividade elétrica, densidade, viscosidade, tensão superficial e estabilidade), nas doses recomendadas pelos fabricantes e em meia dose, comparando-se com solução controle (água destilada). Os autores afirmam que todos os adjuvantes, independentemente da dose, aumentaram a viscosidade das soluções em relação ao controle. A dose influenciou apenas o adjuvante à base de fosfatidilcolina. Os adjuvantes alquil fenol poliglicol éter, nonil fenol polietilenglicol éter, ésteres de ácidos graxos e nonil-fenol etoxilado foram os que promoveram os maiores incrementos de viscosidade (Cunha; Alves, 2009). Os autores confirmam que a elevação da viscosidade está associada diretamente às gotas de pulverização do herbicida, ao aumentar a viscosidade, ocorre a tendência de formação de gotas maiores, apresentando menor risco de deriva e consecutivamente melhora a segurança da pulverização, ao reduzir perdas.

Dentre as propriedades físico-químicas avaliadas, Assunção *et al.*, (2019) analisaram a viscosidade de caldas contendo o herbicida sal diamônio de N-(fosfonometil) glicina, em combinação com adjuvante à base de lecitina + ácido propiônico, aplicados em duas taxas de aplicação (95 e 52 L ha⁻¹). Em comparação com os herbicidas isolados, a adição do adjuvante promoveu aumento da viscosidade.

Autores reforçam que a natureza, as propriedades do adjuvante e os demais componentes da formulação podem resultar em efeitos distintos na viscosidade de caldas Polli *et al.*, (2022), verificaram aumento de 1 a 9% da viscosidade da calda de solução de dicamba+glifosato, com a adição de adjuvantes. Os resultados apresentados para essa variável indicam que o aumento da quantidade de adjuvante foi proporcional ao aumento da viscosidade, corroborando com os autores.

5.3.3 pH

A variável pH foi avaliada 4 vezes em intervalos semanais, sendo que todas as avaliações foram realizadas em triplicata. O primeiro dia foi avaliado logo após o preparo das soluções, as seguintes (dias 2, 3 e 4 de avaliação) seguiram semanalmente. Os resultados da análise de variância de medidas repetidas estão apresentados na Tabela 8. Foram avaliados os efeitos da concentração, do dia de avaliação e da interação concentração × dia sobre o pH.

Tabela 8 - Análise de variância de medidas repetidas para o pH em função da concentração e do dia de avaliação.

Fonte de variação	GL	F	p
Concentração	5, 12	14.09	<0.001
Dia	3, 36	8.94	<0.001
Concentração x Dia	15, 36	0.64	0.82

GL - Graus de liberdade.

Fonte: Autoria própria (2025).

Os resultados demonstraram efeito significativo da dose sobre o pH ($p < 0,001$), indicando que diferentes concentrações apresentaram valores médios distintos, independentemente do dia de avaliação. Também houve efeito significativo do dia sobre o pH ($p < 0,001$), evidenciando variação dos valores ao longo do tempo, independentemente da dose aplicada. Contudo, a interação Dose \times Dia não foi significativa ($p = 0,82$), indicando que o efeito das doses sobre o pH permaneceu constante ao longo dos dias avaliados.

O teste de esfericidade de Mauchly indicou que a premissa de esfericidade foi atendida para o fator dia ($p = 0,302$), e para a interação Dose \times Dia ($p = 0,302$) e os resultados da ANOVA permaneceram significativos após as correções de Greenhouse–Geisser e Huynh–Feldt. Depois de verificar a esfericidade e de observar efeitos significativos entre os dias e entre as doses, comparou-se os pares através de test t pareado, resultados ilustrados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 9 - Comparações dos pares usando testes t pareados - Dias.

Comparação entre os dias	p -valor
D1 - D2	0.0627
D1 - D3	1.000
D1 - D4	0.0925
D2 - D3	0.0001*
D2 - D4	1.000
D3 - D4	0.002*

*diferença significativa a 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2025).

A Tabela 9 compreende a comparação entre os pares por meio do teste t pareado, com correção de Bonferroni, em relação aos dias de avaliação, o teste mostrou que o pH nos dias 2 e 3, e 3 e 4 diferiram entre si, as demais comparações não apresentaram diferenças estatísticas.

A comparação pareada entre as concentrações, está exemplificada na Tabela 9, onde o teste indicou efeito significativo da concentração sobre o pH. Observou-se que a concentração de 10% apresentou diferença entre 25%, 40% e 55%. No entanto, não foram observadas diferenças significativas entre a dose de 10% e as concentrações de 70% e 85%. A concentração de 25% diferiu significativamente das concentrações de 70% e 85%, enquanto não apresentou diferença significativa em relação às doses de 40% e 55%. A concentração de 40% diferiu significativamente das doses de 55% e 85%, mas não diferiu da concentração de 70%. Por fim, a dose de 55% apresentou diferença significativa apenas em relação à concentração de 85%, enquanto não diferiu da dose de 70%. Observou-se ainda diferença significativa entre as concentrações de 70% e 85%.

Tabela 10 - Comparações dos pares usando testes t pareados - Concentrações.

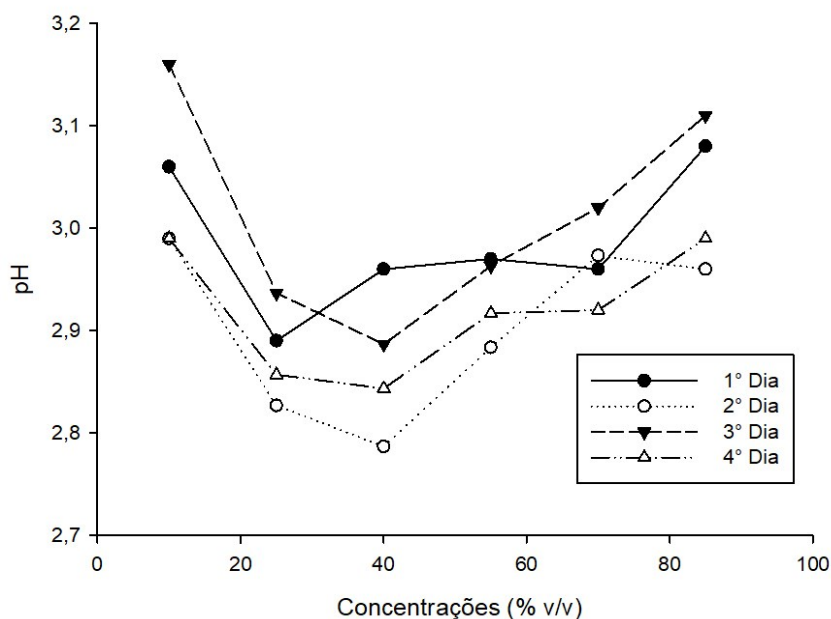
Comparação entre as concentrações (% v/v)	p -valor
10% - 25%	0.00017*
10% - 40%	0.00231*
10% - 55%	0.02404*
10% - 70%	0.22431
10% - 85%	1.0000
25% - 40%	1.0000
25% - 55%	0.21076
25% - 70%	0.03628*
25% - 85%	0.00037*
40% - 55%	0.03417*
40% - 70%	0.16361
40% - 85%	0.00026*
55% - 70%	1.0000
55% - 85%	0.0000065*
70% - 85%	0.04792*

*diferença significativa a 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2025).

O padrão de comportamento do pH ao longo dos dias, em cada concentração é verificado na Figura 21. É possível observar que, de modo geral, todas as curvas apresentam comportamento semelhante, redução do pH nas concentrações intermediárias (25 a 40% (v/v)), seguida de elevação nas maiores concentrações 55 a 85% (v/v), evidenciado pelos pontos no gráfico, que se sobrepõem, indicando características semelhantes.

Figura 21 - Variação do pH em função das concentrações (% v/v) ao longo dos dias de avaliação.



Fonte: Autoria própria (2025).

No 1º dia de avaliações, os valores de pH se comportaram de maneira mais distinta dos demais, apresentando elevação na concentração 40% (v/v), que se manteve em 55% (v/v), leve diminuição na 70% (v/v) e aumento novamente na 85% (v/v). O 2º Dia apresenta os menores valores, diferenciando-se do 3º dia que apresenta, em geral, os maiores valores de pH, especialmente nas extremidades de concentração (10 e 85% (v/v)). As médias dos valores de pH variam entre 3,16 na concentração 10% no 3º dia de avaliação e 2,83 na concentração 25% (v/v) no 2º dia de avaliação, esses valores são muito próximos, ou seja, não houve grande mudança ao longo do tempo em todas as concentrações.

Os valores de pH nesta faixa de variação, indicam maiores níveis de acidez nas amostras, tal característica é atribuída principalmente pelo caráter ácido do AP, que tem em sua composição, ácidos orgânicos, como o acético. Araújo (2025) observou valores de pH próximo a 3,0 em todas as concentrações preparadas 8%, 20%, 32%, 44%, 56% e 68% com mistura de 0,5% de TW20 e SP80 (9:1), nas três frações de AP. Pesenti (2021), também verificou pH das três frações e obteve médias de 3,4 para AP bruto, 2,2 para o AP destilado e 2,9 para o AP decantado, esse último fica próximo dos valores observados no presente trabalho. Almeida (2014), comparou amostras de AP produzidas em escala industrial e laboratorial, as duas amostras

passaram por processo de decantação. Ambas apresentaram valores de pH ácidos, em média 2,21 para o obtido em laboratório e 2,68 para o obtido industrialmente. Campos (2018), também avaliou o pH de amostra de AP oriunda de eucalipto e de acácia-negra em forno experimental, o mesmo apresentou valores entre 2,2 e 3,7. Corroborando com Cândido *et al.*, (2023) que afirmaram que o pH do AP deve estar entre 1,5 e 3,7.

Herbicidas mais ácidos tendem a apresentar maior eficácia de controle em plantas daninhas, efeito relacionado aos processos de penetração e absorção pelas cutículas foliares. Sobiech *et al.*, (2020), observaram que a maior eficácia do herbicida sulcotrina, em dose menor que a recomendada, ocorreu com a acidificação da solução de pulverização com ácido cítrico e adição de adjuvante à base de óleo de colza metilado, aumentando a eficácia no controle de capim-arroz, ao mesmo nível da dose integral. As soluções acidificadas promoveram redução da biomassa de *Echinochloa crus-galli* (capim-arroz) em 71% e 83%, com a adição de ácido acético e ácido cítrico, respectivamente. Redução da biomassa foi ainda mais acentuada com a adição de adjuvantes à calda. Na solução acidificada com ácido acético, a adição de óleo metilado e surfactantes não iônicos aumentou o controle da planta daninha de 71% para 87% e 89%. Para a calda acidificada com ácido cítrico, a variação foi ainda maior, com aumento do controle de 83% para 95% com a adição de óleo metilado e para 90 and 91% com os adjuvantes não iônicos. Do mesmo modo, Santos *et al.*, (2014) verificaram que valores de pH entre 3 e 4 em caldas utilizadas no preparo do herbicida glifosato, reduziram a área e o peso da matéria seca de plantas *B. decumbens*. Sendo assim, a acidificação da calda reduz a dissociação das moléculas, diminuindo os valores de pH, favorecendo a absorção dos herbicidas pelas plantas. A acidificação da calda reduz a dissociação das moléculas, diminuindo os valores de pH, favorecendo a absorção dos herbicidas pelas plantas.

5.3.4 Densidade

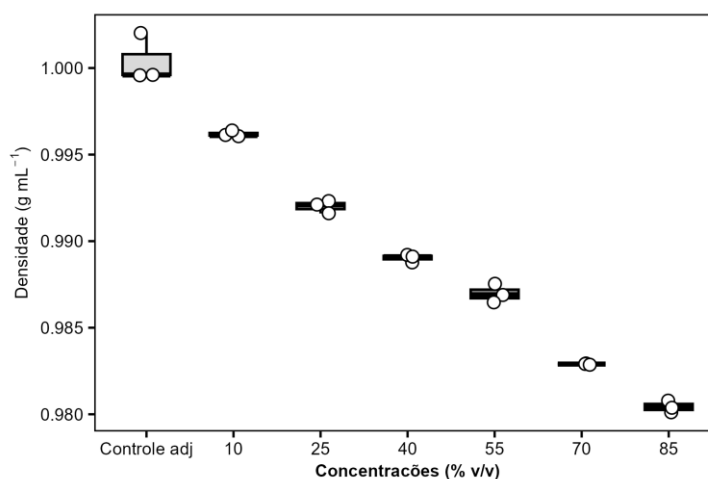
Não atendendo ao pressuposto de normalidade realizou-se análise estatística por teste de Kruskal–Wallis com o auxílio do teste post-hoc de Dunn com ajuste do método por Bonferroni em nível de 5% de probabilidade de erro. P-valor <0,05, indica que se aceita a hipótese alternativa, de que há pelo menos uma diferença significativa entre as concentrações.

Para identificar quais as diferenças significativas dentro das concentrações, foi

realizado teste de post - hoc pelo teste de Dunn, com ajuste do valor de p por múltiplas comparações, através de Bonferroni. Para essa variável, água destilada foi utilizada somente para o cálculo das demais densidades, a solução controle utilizada foi a formulada com adjuvante. O teste estatístico demonstrou que a solução controle foi diferente significativamente da 85% (v/v), tendo apresentado valor de p-ajustado = 0,0079, enquanto as demais comparações não apresentaram diferenças significativas (p-ajustado > 0,05).

As medianas das densidades diminuíram progressivamente com o aumento da dose, variando de $1,000 \text{ g mL}^{-1}$ no controle, sendo o maior valor de mediana, para $0,980 \text{ g mL}^{-1}$ na dose de 85% (v/v) (menor mediana), tal efeito pode ser observado no gráfico da Figura 22, onde pode-se constatar que a variação é de fato, muito pequena. As doses intermediárias apresentam valores gradualmente decrescentes, porém com diferenças pequenas entre si, o que explica a ausência de significância estatística nas comparações par a par após o ajuste, pode estar relacionada ao baixo tamanho amostral ($n = 3$) e ao caráter conservador da correção de Bonferroni, que reduz o poder estatístico para detectar diferenças graduais. Esse comportamento visual corrobora os achados estatísticos, que mostraram diferença significativa entre 0 e 85% (v/v) no teste de Dunn, e tendência de queda contínua ao longo das concentrações.

Figura 22 - Boxplot de densidade (g mL^{-1}) em função das concentrações (% v/v).



Fonte: Autoria própria (2025).

A diminuição da densidade com o aumento da concentração está atrelada a muitos fatores, o principal a se pontuar é que, com o acréscimo da concentração,

aumentou-se a disponibilidade de OP65 nas formulações, e consecutivamente, redução proporcional da quantidade de água, gerando diminuição da densidade das soluções. Os óleos oriundos de fontes vegetais, em sua grande maioria, apresentam densidade inferior à da água (próximo a 1 g mL^{-1}), característica atribuída devido a sua composição majoritariamente apolar. De acordo com alguns fabricantes de óleo de pinus, os valores de densidade variam entre 0,885 e $0,935 \text{ g mL}^{-1}$ (Jeifer Resin®, Wit-Stone®, Foreverest®).

Optou-se por realizar o cálculo das densidades nos dois produtos utilizados, onde foram obtidos valores de $0,7948 \pm 0,00209 \text{ g mL}^{-1}$ para OEP e $0,9109 \pm 0,0001 \text{ g mL}^{-1}$ para OP65.

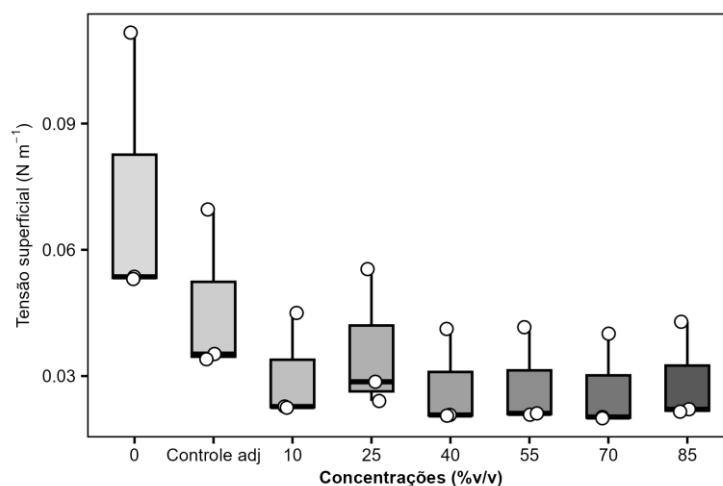
A diminuição da densidade pode ter se dado tanto pelo aumento da quantidade de OP65 na solução, quanto do adjuvante. Os adjuvantes adicionados nas formulações de herbicidas também agem de forma a alterar a densidade das caldas agronômicas, como apontam Polli *et al.*, (2021), onde a maioria dos adjuvantes testados aumentaram essa propriedade. Dicamba + glifosato foram testados com 10 adjuvantes experimentais entre eles: surfactantes não-iônicos, surfactantes com redutores de deriva, e surfactantes não-iônicos com umectantes, com ou sem condicionador de água. Os resultados apontaram que a adição de um dos surfactantes não iônicos, um dos surfactantes não iônicos redutores de deriva, e três tipos do surfactante umectantes não-iônicos elevaram a 0,1% a densidade da calda, quando comparados a calda isolada, independente da adição de condicionadores de água.

5.3.5 Tensão superficial

Para a verificação da tensão superficial, realizou-se a comparação com água destilada e também com o controle adjuvante. Através das análises, observou-se que a variável não atendeu ao pressuposto de normalidade, e por isso, se analisou com base no teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Possuindo um valor de $p > 0,05$, aceitamos a hipótese nula, de que essa variável não apresentou diferenças significativas entre as concentrações. Da mesma forma, o teste de Dunn não revelou diferenças significativas entre as comparações múltiplas ajustadas pelo método de Bonferroni, todos os p -valores $> 0,05$. Apontando que nenhuma concentração influenciou de maneira distinta e significativa nos valores de tensão superficial nas condições avaliadas.

O comportamento das medianas de cada concentração estão presentes no boxplot da Figura 23. Embora as análises estatísticas confirmem ausência de diferença significativa entre as concentrações, observa-se uma tendência de redução da tensão superficial com o aumento da concentração, especialmente entre a 0% (v/v) (água destilada), a qual obteve os maiores valores, e as demais concentrações. A adição de adjuvante na solução "controle adjuvante" gera uma redução acentuada, em comparação com a 0% (v/v), evidenciando o efeito do adjuvante em diminuir a tensão superficial. A partir da concentração 10% (v/v), os valores decrescem ainda mais e mantêm-se relativamente constantes, com pequenas variações até a concentração 85% (v/v).

Figura 23 - Boxplot de tensão superficial (N m^{-1}) em função das concentrações (% v/v).



Fonte: Autoria própria (2025).

Tensão superficial é uma propriedade fundamental a ser considerada em formulações de herbicidas e, juntamente com a densidade e a viscosidade, exerce papel fundamental na redução da deriva indesejada durante a aplicação, que faz com que o produto se espalhe e, além de não atingir o alvo, causa perdas de valor econômico e ao meio ambiente, ao atingir seres não-alvo como demais plantas e seres vivos. Nesse contexto, os adjuvantes destacam-se como os principais responsáveis por modificar essa propriedade, contribuindo para a maior estabilidade da calda e para a otimização da adesão e retenção das gotas na superfície das plantas (Basílio *et al.*, 2024). Destaca-se que a redução da tensão superficial das gotas pulverizadas aumenta a superfície de contato com a planta alvo, e dessa forma, mais produto é

depositado e consecutivamente absorvido pela planta. Além disso, produtos com menores valores de tensão superficial tendem a ter ângulo de contato menor com as plantas, otimizando a espalhabilidade e a molhabilidade, diminuindo a deriva (Cunha; Alves; Marques, 2017).

Basílio *et al.*, (2024), avaliaram quatro adjuvantes comerciais à base de óleo mineral, vegetal e polímero (Agefix, Assist, Aureo e BREAK-THRU) em soluções de pulverização, os autores observaram que todas as soluções de adjuvantes reduziram a tensão superficial e o ângulo de contato quando comparadas com a solução controle contendo água. Polli *et al.*, (2021) ao analisarem propriedades físico-químicas de adjuvantes em soluções de glifosato e dicamba, observaram redução na tensão superficial e no ângulo de contato da solução de pulverização em todos os testes. Observou-se neste trabalho, que as concentrações com maior quantidade de adjuvante apresentaram menores valores de tensão superficial, corroborando com os autores citados acima.

5.4 Potencial herbicida

O experimento que verificou o potencial herbicida das diferentes concentrações da formulação selecionada foi realizado em pós-emergência, já descrito previamente. As variáveis que apresentaram diferença significativa para interação espécie x dose e também para o fator dose isoladamente, tiveram suas curvas dose-respostas ajustadas.

5.4.1 Altura de Planta

A avaliação da altura da planta se deu ao longo de todo o experimento. Na Tabela 11 é possível verificar a análise de variância ao longo dos dias das diferentes concentrações. Observa-se que apenas ao 7° DAA a interação Espécie x Dose, não foi significativa, o que indica que o comportamento das espécies podem ter sido muito parecidos, não diferenciando entre si. Em contrapartida, nos demais dias de avaliação, a resposta à dose mostrou-se dependente da espécie. A partir de 14 DAA, cada espécie responde de forma diferente às doses, indicando comportamento diferenciado.

Tabela 11 - Resumo da análise de variância para “Altura de planta” ao longo do experimento.

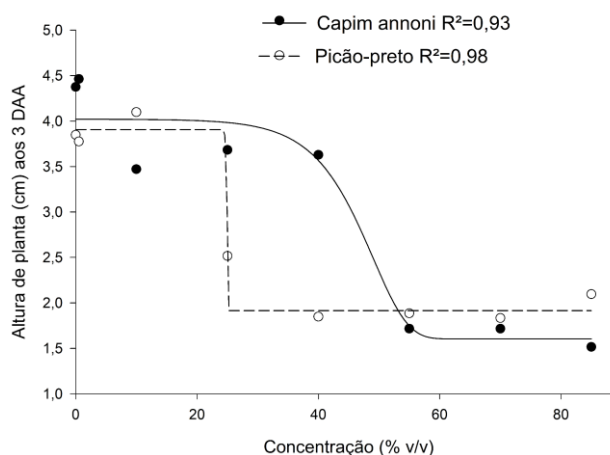
Causas de variação	GL	Quadrados Médios				
		3 DAA	7 DAA	14 DAA	21 DAA	28 DAA
Espécie	1	2.60*	0.893 ^{ns}	74.09*	143.01*	448.80*
Doses	7	8.54*	10.42*	30.46*	39.10*	44.873*
Espécie x Dose	7	1.36*	1.27 ^{ns}	6.87*	3.97*	8.95*
Erro	48	0.43	1.42	0.811	1.37	3.5
Média Geral	-	2.90	2.94	4.05	5.06	6.89
CV %	-	22.61	40.53	22.21	23.15	27.39

*Significativo e ^{ns}não significativo em nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Fonte: Autoria própria (2025).

Também é possível observar aumento progressivo das médias gerais das espécies com o passar do tempo de avaliação, efeito característico do crescimento das plantas. O gráfico da Figura 24 demonstra que aos 3 DAA as alturas de plantas das duas espécies tiveram diminuição drástica quando submetidas às concentrações mais altas, observadas de forma mais pronunciada a partir da concentração 55% (v/v) para a espécie capim-annoni e 25% (v/v) para picão preto.

Figura 24 - Curvas dose–resposta de altura de plantas aos 3 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos às diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

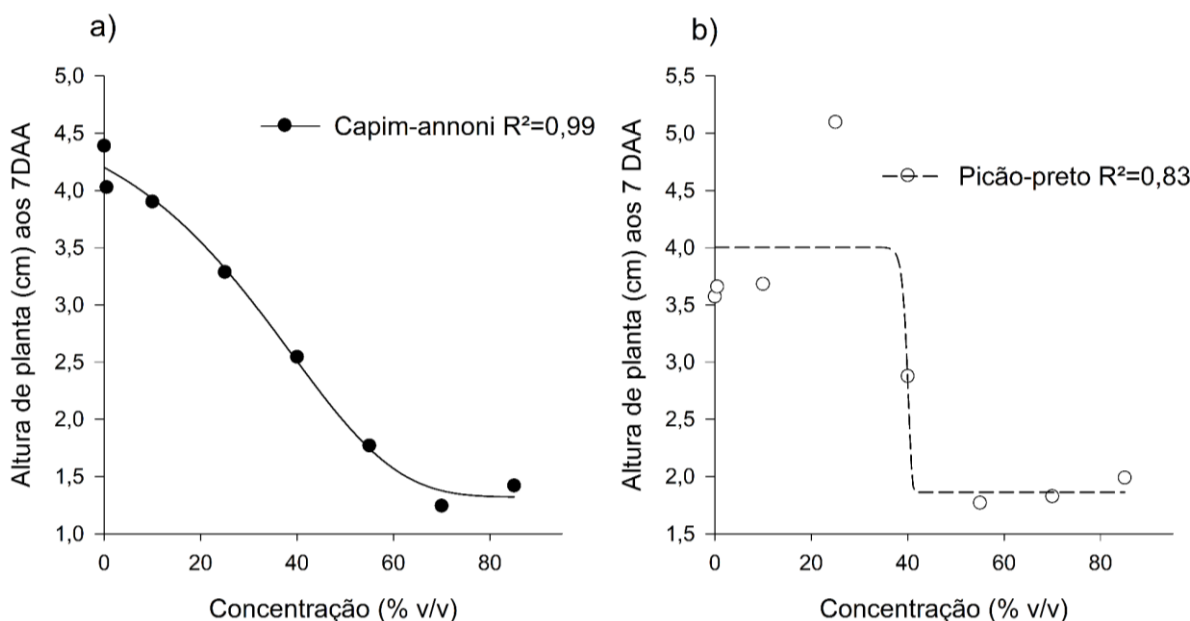
Os parâmetros estimados pelo modelo (Tabela 12), evidenciam diferenças nas respostas ao tratamento. ED₅₀, ou seja, a capacidade do produto de diminuir 50% da altura das plantas submetidas indicou maior porcentagem de dose (49,03%) paraannoni, e 24,97% para picão preto, propondo que essa espécie, ao necessitar de menor dose do bio-herbicida é mais suscetível.

Espécie	4 Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-anonni	-5.75	2.42	49.03	5.30	1.60
Picão-preto	-0.12	1.99	24.97	0.96	1.91

Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 7 DAA a interação Espécie x Dose não foi significativa, então, ajustou-se às regressões para cada uma das espécies. Em ambas as espécies, a altura da planta diminuiu com o aumento da concentração sendo que nas plantas de picão-preto a diminuição é mais acentuada, decrescendo drasticamente a partir de 40% v/v (Figura 25).

Figura 25 - Curvas dose-resposta da altura de plantas aos 7 DAA de a) capim-anonni e b) picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

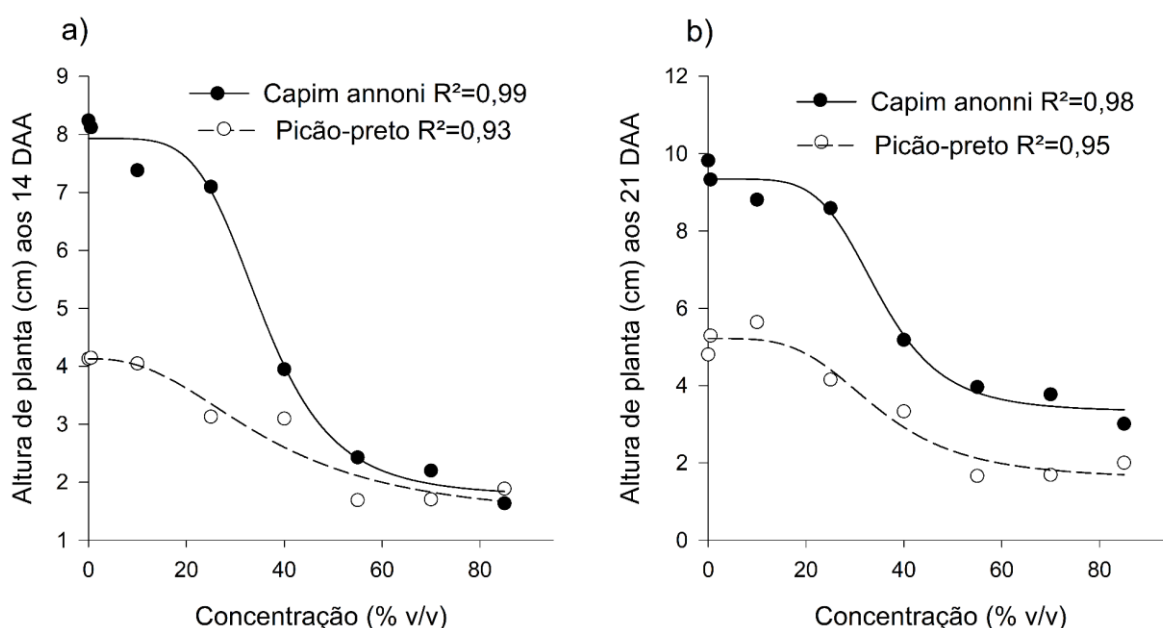
Os parâmetros da curva ajustada (Tabela 13), indicam que ambas as espécies apresentaram similaridades nos valores de ED₅₀, sugerindo 38,7 e 40,21% de dose para a redução de 50% da altura de planta de anonni e picão preto, respectivamente.

Espécie	4 Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-anonni	-22.1	3.42	38.7	3.91	1.32
Picão-preto	-0.73	2.14	40.21	7.67	1.86

Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 14 DAA (Figura 24 a), as plantas de picão preto apresentaram diminuição de altura de planta, quando comparadas as avaliações realizadas previamente, enquanto que as espécies de capim-annoni mantiveram médias mais altas, demonstrando que essa espécie começou a se regenerar dos danos causados nos primeiros dias. O comportamento de diminuição da altura com o aumento da concentração ainda é observado. Em geral, as médias dos comprimentos aumentaram em ambas as espécies, no 21° DAA, principalmente nas menores concentrações (Figura 26 b). Ainda se mantém a tendência de diminuição da variável nas concentrações mais altas dos ativos.

Figura 26 - Curvas dose-resposta da altura de plantas aos a) 14 DAA e b) 21 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida



Fonte: Autoria própria (2025).

Observa-se, através dos parâmetros da curva (Tabela 14), que aos 14 DAA, ambas as espécies apresentaram similaridades nos valores de ED₅₀, sugerindo 35,7 e 37,0% da dose para a redução de 50% da altura de planta (capim-annoni e picão preto, respectivamente). Aos 21 DAA, os parâmetros estimados, também indicam comportamento de resposta semelhante entre as espécies. Os valores de ED₅₀ foram próximos (34,99% para capim-annoni e 34,73% para picão-preto), sugerindo que ambas as espécies apresentam sensibilidade semelhante à dose necessária para promover 50% da resposta máxima.

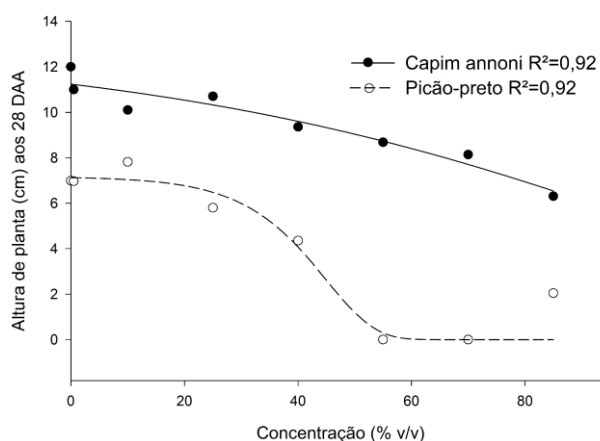
Tabela 12 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 14 e 21 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

14 DAA	Parâmetros do modelo Logístico				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
capim-annoni	4.9	6.2	35.7	2.00	1.8
picão-preto	2.4	2.8	37.0	14.15	1.34
21 DAA	B	A	ED50	Erro ED50	C
capim-annoni	5.33	6.02	34.99	2.33	3.32
picão-preto	3.80	3.63	34.73	5.83	1.57

Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 28 DAA (Figura 27), as plantas deannoni apresentaram recuperação geral, em todas as concentrações, médias gerais entre 12 e 8 cm. As plantas de picão preto, seguem a tendência dos primeiros dias de avaliações, com diminuição das alturas nas doses mais baixas. As menores médias apresentadas nessa espécie foram as submetidas a 55 e 70% (v/v), valores próximos a 0 cm, indicando total diminuição dessa variável. Já as plantas submetidas a 85% (v/v), exibiram certa recuperação, observa-se leve aumento, atingindo valores próximos a 3 cm, sinal verificado nas avaliações de controle, descritas a seguir. Nota-se que as duas doses controle (0% and “controle adjuvante”) não apresentaram diferenças entre si, em nenhum dos dias de avaliação, o adjuvante não interferiu nessa variável.

Figura 27 - Curvas dose–resposta da altura de plantas aos 28 DAA de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Os parâmetros estimados pelo modelo evidenciam diferenças na resposta das espécies ao tratamento (Tabela 15). Os valores de ED₅₀ reforçaram maior sensibilidade das plantas de picão preto, ao indicar que plantas de capim-annoni requerem concentrações mais elevadas (105,61%) para alcançar 50% da resposta máxima, e nesse caso, nem a concentração mais alta foi suficiente. Em contrapartida 44,94% para picão preto, sugerindo maior sensibilidade dessa espécie, necessitando de menos concentração de produto para atingir maior eficiência. O modelo sugeriu maior sensibilidade do picão-preto ao tratamento, enquanto o capim-annoni apresentou maior tolerância e resposta mais gradual.

Tabela 13 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre altura de planta de espécies capim-annoni e picão preto 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

Espécie	3 Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
capim-annoni	-55.21	13.02	105.61	7.96	-
picão preto	-8.68	7.16	44.94	4.10	-

Fonte: Autoria própria (2025).

5.4.2 Número de folhas por planta

Todas as interações Espécie x Dose foram significativas. As médias gerais aumentaram com o passar dos dias de avaliação, até o 28° DDA, apresentando maior valor no último dia (Tabela 16).

Tabela 14 - Resumo da análise de variância para “Número de folhas” por planta ao longo do experimento.

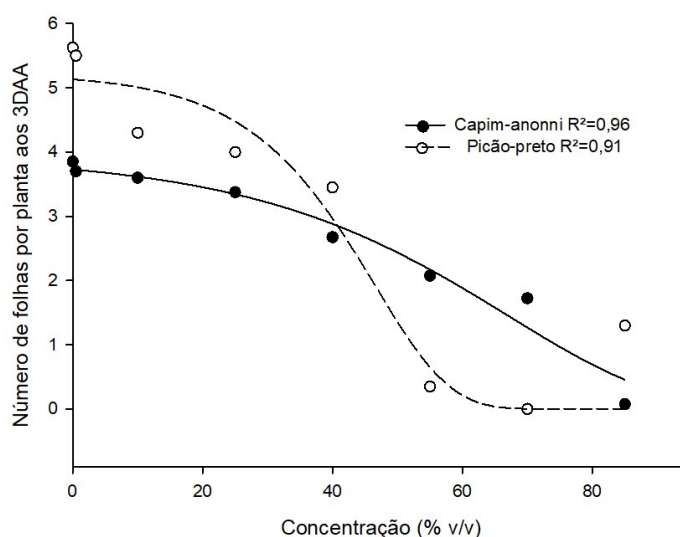
Causas de variação	GL	Quadrados Médios				
		3 DAA	7 DAA	14 DAA	21 DAA	28 DAA
Espécie	1	0.25 ^{ns}	4.15*	0,49 ^{ns}	5,18*	0,11 ^{ns}
Doses	7	22.73*	29.56*	35,75*	44,41*	31,16*
Espécie x Dose	7	4.34*	3.24*	7,21*	19,01*	27,77*
Erro	48	0.22	0.27	0,58	0,97	1,82
Média Geral	-	2.85	2.95	3.66	4.36	4.88
CV %	-	16.39	17.68	20.79	22.49	27.60

Valores seguidos de * na mesma coluna - significativo e ^{ns}não significativo em nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 3 DAA (Figura 28), a tendência da dose-reposta foi parecida com a variável descrita previamente, ao aumentar a concentração dos produtos ativos, ocorre diminuição gradual do número de folhas por planta em ambas as espécies. Novamente as plantas de picão preto, apresentaram decréscimo mais acentuado em relação a outra espécie, apresentando as menores médias quando submetidas às concentrações de 55 e 70% (v/v), chegando a próximo a 0 número de folhas por planta, com aumento na última dose. A diminuição observada pelas plantas de capim-annoni foi mais sutil, mesmo assim valores menores, próximos de 0, foram observados na dose mais alta.

Figura 28 - Curvas dose-resposta do número de folhas aos 3 DAA de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 3 DAA, o modelo sugeriu 67,04% da dose do bio-herbicida para diminuir 50% o número de folhas por planta, para capim-annoni e para picão preto, 46,57% (Tabela 17).

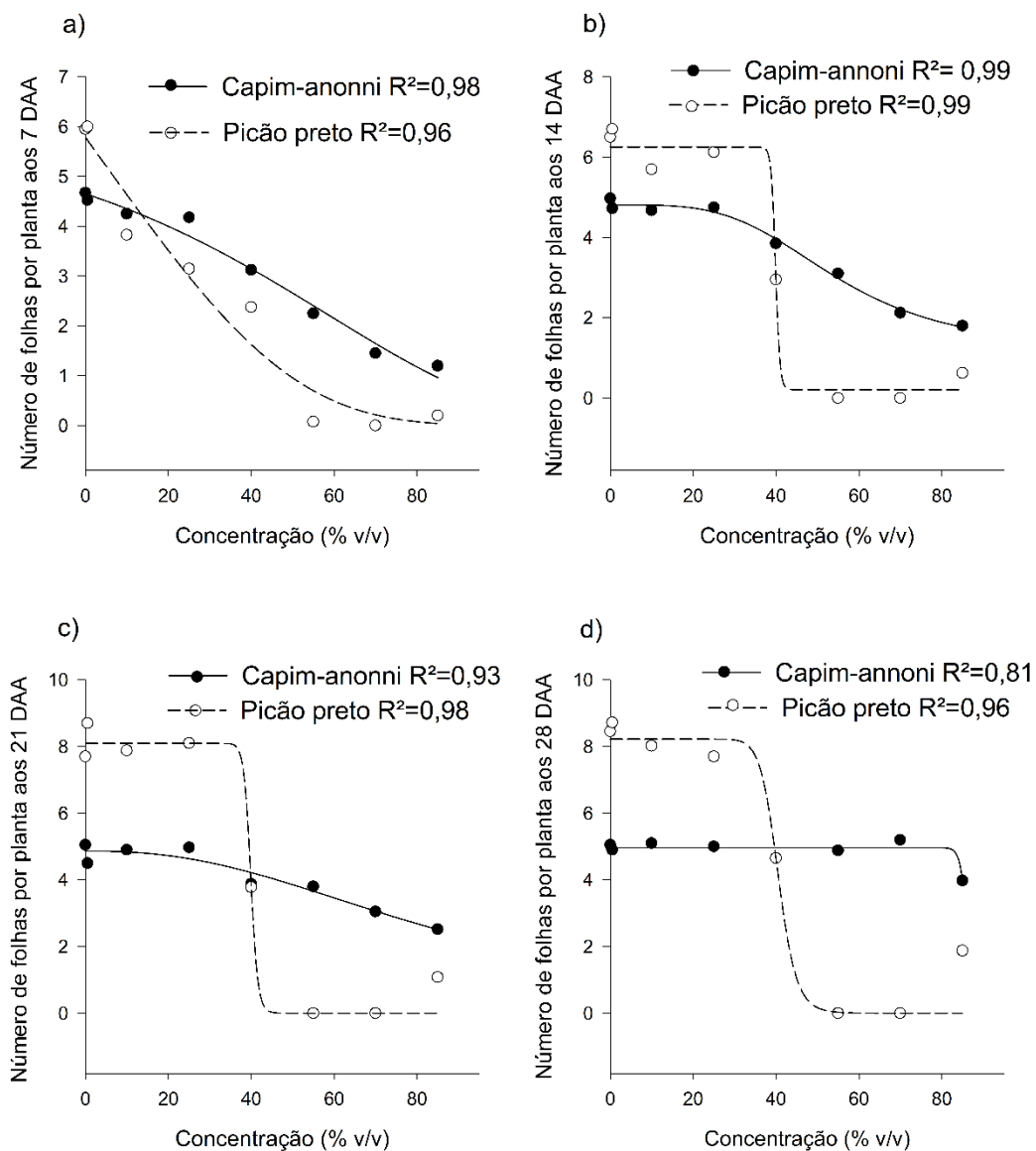
Tabela 15 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre variável número de folhas por planta de espécies capim-annoni e picão preto 3 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

Espécie	Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
capim-annoni	-23.36	3.94	67.04	3.75	-
picão-preto	-11.54	5.22	46.57	4.53	-

Fonte: Autoria própria (2025).

Os gráficos referentes aos demais dias de avaliação foram apresentados de forma conjunta, a fim de facilitar a visualização e a comparação dos resultados, e se encontram na Figura 29. Observa-se a mesma tendência da avaliação realizada no 3º dia nos resultados do 7º DAA (Figura 29a), predominando diminuição do número de folhas por planta com aumento da concentração, porém de forma menos acentuada nas plantas de picão preto, onde em todas as concentrações houve redução mais gradual.

Figura 29 - Curvas dose-resposta da variável número de folhas por planta aos a) 7 DAA, b) 14 DAA, c) 21 DAA e d) 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

As avaliações realizadas aos 14 DAA, começam a evidenciar outra tendência de resposta às doses. Observando a Figura 29b, é possível notar, que em comparação com as plantas de capim-annoni, as plantas de picão preto mantêm as médias da variável estáveis até 25% (v/v), posteriormente apresentam queda nas concentrações mais altas de 55, 70 e 85% (v/v), chegando a 0 número de folhas em plantas submetidas a 55 e 70% (v/v), em todas as repetições. Tendência mantida aos 21 e 28 DAA, com pequena mudança nas plantas submetidas à dose de 85% (v/v), onde identifica-se leve aumento com o ponto fora da curva. Nota-se que as plantas de capim-annoni mantêm tendência parecida ao longo dos dias de avaliação, e atingem valores parecidos em todas as concentrações no último dia de avaliação (28 DAA), demonstrando recuperação. É possível afirmar que as doses controle não diferenciam entre si, evidenciando que o adjuvante adicionado não interferiu nessa variável.

Os parâmetros estimados pelos modelos evidenciam diferenças marcantes entre as espécies e ao longo dos dias de avaliação (Tabela 18).

Tabela 16 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre a variável número de folhas por planta de espécies capim-annoni e picão preto 7 DAA, 14, 21 e 28 DAA utilizando-se as diferentes concentrações do bio-herbicida.

7 DAA	3 Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-annoni	-43.37	6.02	58.72	8.63	-
Picão-preto	-45.88	14.39	4.24	57.64	-
14 DAA	Parâmetros do modelo logístico				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-annoni	3.77	3.62	54.7	15.93	1.19
Picão-preto	77.53	6.04	39.9	1.33	0.21
21 DAA	B	A	ED50	Erro ED50	C
	Capim-annoni	2.4	4.86	87.36	7.64
Picão-preto	47.21	8.09	39.9	2093.71	-
28 DAA	B	A	ED50	Erro ED50	C
	Capim-annoni	101	4.96	86.18	20.32
Picão-preto	18.56	8.22	40.57	3.22	-

Em todos os períodos avaliados, o capim-annoni apresentou valores de ED₅₀ maiores do que os observados para picão preto. Os parâmetros estimados para a avaliação aos 7 DAA evidenciam diferenças no comportamento de resposta entre as espécies avaliadas (Tabela 17). Para o capim-annoni, o valor de ED₅₀ foi de 58,72%,

indicando que é necessária uma maior dose para atingir 50% do efeito máximo, quando comparado ao picão-preto, que apresentou ED₅₀ de 4,24%. Esse resultado sugere maior sensibilidade do picão preto ao tratamento aplicado, porém o erro associado ao ED₅₀ dessa espécie é muito grande (57,64), o que indica menor precisão do ajuste do modelo.

Aos 14 DAA, o capim-annoni apresentou ED₅₀ de 54,7%, enquanto o picão-preto apresentou ED₅₀ de 39,9%. Esse padrão se mantém aos 21 e 28 DAA, onde o ED₅₀ do capim-annoni aumentou para 87,36% e 86,18%, respectivamente, indicando redução da resposta ao tratamento ao longo do tempo e regeneração das plantas expostas às concentrações. O ED₅₀ do picão-preto permaneceu apresentando tendência parecida entre as avaliações (39,9% aos 21 DAA e 40,57% aos 28 DAA), evidenciando uma resposta mais consistente ao longo do período avaliado, e menor quantidade de dose para atingir 50% de eficiência.

5.4.3 Níveis de controle

A avaliação do controle constitui uma das variáveis mais importantes para determinar a eficiência das formulações de bio-herbicidas, sendo realizada por meio da atribuição de notas segundo a Escala de Frans (1986), exemplificada na Tabela 2, apresentada na seção de Materiais e Métodos. As notas variam de 0 a 100, em que 100 representa controle máximo e 0, ausência de controle, permitindo verificar os níveis de eficiência do bio-herbicida em cada concentração avaliada.

As avaliações se deram durante os 28 dias de experimento. O resumo da análise de variância pode ser observado na Tabela 19.

Tabela 17 - Resumo da análise de variância para porcentagem de controle ao longo do experimento.

Causas de variação	GL	Quadrados Médios				
		3 DAA	7 DAA	14 DAA	21 DAA	28 DAA
Espécie	1	25 ^{ns}	1035,00*	8272*	15469*	20664*
Doses	7	12881*	12394,14*	11460,57*	8792,86*	6722,14*
Espécie x Dose	7	130 ^{ns}	267,57*	565,86*	2288,71*	3529,28*
Erro	48	77,71	91,23	98,6	129,04	182,56
Média Geral	-	35,29	39,96	43,28	31,48	27,03
CV %	-	24,98	23,9	22,94	36,08	49,98

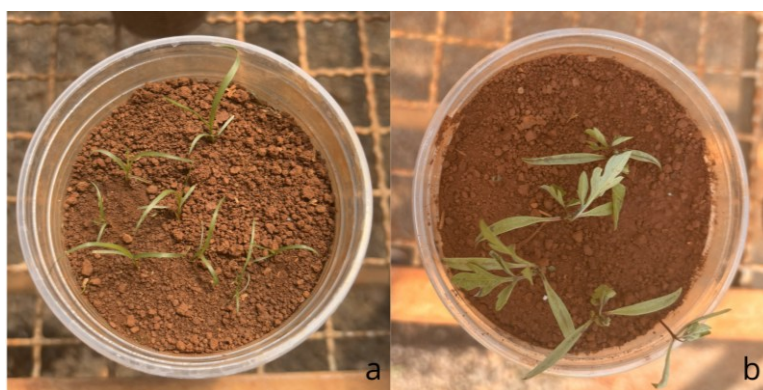
*Significativo e ^{ns}não significativo em nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Fonte: Autoria própria (2025).

Observa-se que a única interação espécie \times dose não significativa ocorreu aos 3 DAA, enquanto todas as demais foram estatisticamente significativas. As médias gerais ao longo dos dias apresentaram aumento progressivo até 14 DAA, quando atingiram o maior valor (46,28), indicando que, até esse período, os níveis de controle aumentaram em ambas as espécies, evidenciando que as diferentes doses promoveram algum grau de controle das plantas daninhas. A partir de 21 DAA, contudo, os valores passaram a diminuir, com menor média aos 28 DAA, demonstrando recuperação das plantas tratadas.

Na avaliação visual, observou-se, logo após a aplicação, presença de pequenas manchas escuras e encurvamento das folhas nas plantas de picão (Figura 30b), causadas pelo mecanismo de ação do bio-herbicida, que ao atingir as membranas celulares causa necrose, extravasamento do conteúdo foliar e encurvamento da lâmina foliar, sintomas registrados em todas as plantas submetidas a partir da concentração de 40% (v/v). Esses sinais indicam o início da ação do bio-herbicida. Em contraste, as plantas de capim-annoni não apresentaram injúrias visuais nesse momento (Figura 30a).

Figura 30 - Plantas: a) capim-annoni; b) picão preto; submetidas a concentração de 55% v/v de bio-herbicida a base de AP e OP65 logo após aplicação.

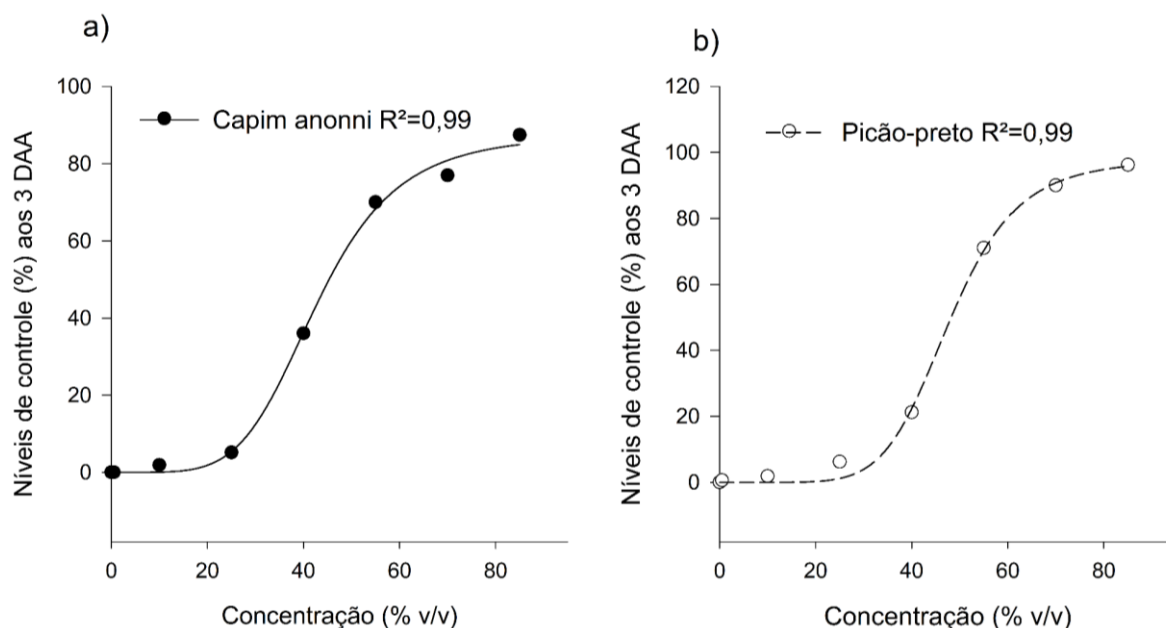


Fonte: Autoria própria (2025).

Devido a interação entre espécie e dose não ser significativa, ou seja, não houve diferença de comportamento entre as espécies, os gráficos da primeira avaliação demonstram curvas muito parecidas entre as espécies (Figura 31). Ambas apresentaram controle nulo ou leve até a dose 25% (v/v), e aumento do controle com o acréscimo das concentrações. Para as plantas de capim-annoni, o aumento se deu na dose 40% v/v, atingindo notas próximas de 30 (Figura 31a), enquanto que para as

plantas de picão, o efeito se deu a partir da dose 55% v/v (Figura 31b), atingindo notas acima de 70. Nessa avaliação, as plantas de capim-annoni não atingiram a nota 100, que indica controle total, já as plantas de picão chegaram muito próximas a esse valor, sugerindo que para essa espécie os danos foram maiores.

Figura 31 - Curvas dose-resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos 3 DAA de avaliação de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Os parâmetros estimados pelo modelo logístico (Tabela 20), evidenciam concentrações necessárias próximas para causar 50% do efeito máximo, sendo 42,84% para capim-annoni e 47,92% para picão preto.

Tabela 18 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre os níveis de controle por planta de espécies Capim-annoni e Picão preto 3 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

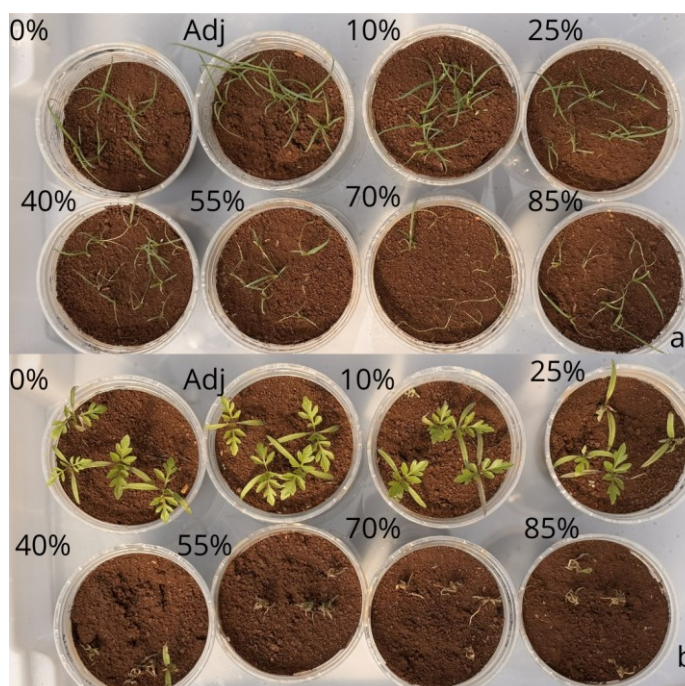
Espécie	Parâmetros do modelo Logístico				C
	B	A	ED50	Erro ED50	
Capim-annoni	-5.05	87.64	42.84	1.09	-
Picão-preto	-6.75	97.87	47.92	0.91	-

Fonte: Autoria própria (2025).

Essas características podem ser verificadas também na Figura 30, que apresenta a comparação entre as duas espécies submetidas às diferentes

concentrações. Nota-se que, nas menores concentrações, as folhas se apresentam desenvolvidas, enquanto, nas maiores concentrações, observam-se folhas secas e ausência de desenvolvimento, nas duas espécies. Destaca-se o efeito mais pronunciado nas plantas de picão-preto (Figura 32b), nas quais, na concentração de 40% (v/v), apenas uma folha permaneceu viável entre todas as plantas avaliadas, e nas concentrações que seguem nenhuma folha permaneceu.

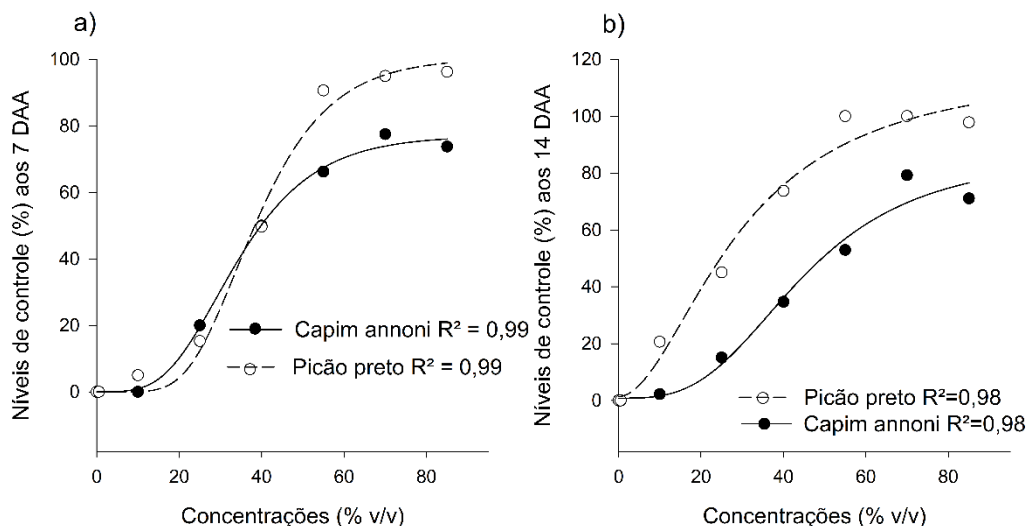
Figura 32 - Avaliação visual de: a) capim-annoni e b) picão preto submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida a base de AP e OP65 aos 3 DAA.



Fonte: Autoria própria (2025).

Aos 7 e 14 DAA (Figura 31), o comportamento das espécies foi parecido, tendência de aumento do nível de controle com o aumento da concentração. Aos 7 DAA, o comportamento verificado é ainda mais parecido, as espécies apresentaram níveis de controle iguais quando submetidas a concentração de 40% (v/v), a maior porcentagem de controle foi observada nas plantas de picão preto, próximo a 100%. Aos 14 DAA, a tendência de maiores médias nas maiores concentrações foi mantida, apresentando leve distanciamento entre as notas atribuídas em cada espécie, onde as maiores foram verificadas para as plantas de picão preto, em todas as concentrações, incluindo valores próximos ao 100 (controle total) nas doses de 55, 70 e 85% (v/v) (Figura 33b). Capim-annoni manteve os níveis de controle parecidos com as avaliações anteriores, reforçando a maior sensibilidade dessa espécie.

Figura 33 - Curvas dose–resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos a) 7 DAA e b) 14 DAA de avaliação de Capim-annoni e Picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Os parâmetros de ajuste das curvas dose-resposta (Tabela 21), indicam que foram necessárias menores quantidades do bio-herbicida para atingir 50% do efeito nas plantas de capim-annoni (29,06% e 29,53% aos 7 e 14 DAA, respectivamente) quando comparadas às plantas de picão preto (33,95% e 45,03% aos 7 e 14 DAA, respectivamente). Valores maiores para as plantas de picão, sugerem que, por mais que o controle tenha sido elevado em concentrações mais altas, as doses inferiores apresentaram menores níveis, por isso necessitam de maior concentração para atingir 50% de controle. Embora o controle visual tenha sido elevado em concentrações mais altas, as doses inferiores apresentaram maior dificuldade de controle. Em contraste, as plantas de capim-annoni apresentaram aumento progressivo do nível de controle com aumento da concentração, o que é refletido nos menores valores de ED₅₀, para essa espécie.

Tabela 19 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre nível de controle de espécies capim-annoni e Picão preto aos 7 e 14 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

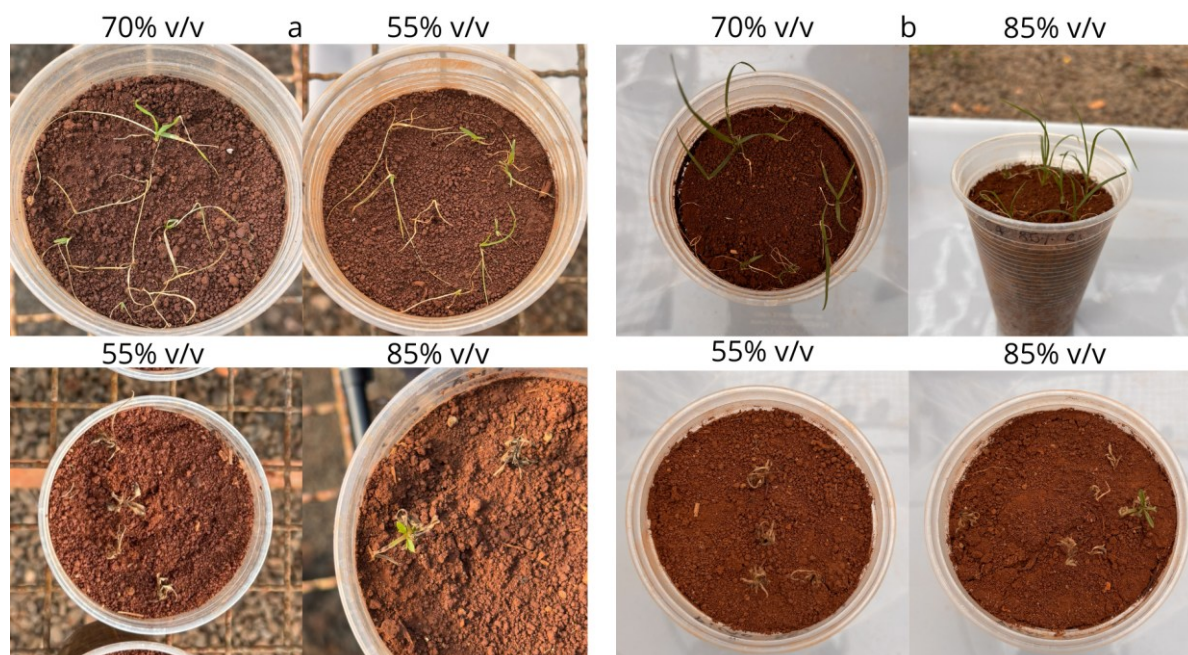
7 DAA	Parâmetros do modelo de Gompertz				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-annoni	12.86	77.05	29.06	0.85	-
Picão preto	12.17	100.41	33.95	1.47	-

14 DAA	Parâmetros do modelo Logístico				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
Capim-annoni	-1.88	116.58	29.53	6.63	1.39
Picão preto	-3.11	86.28	45.03	7.57	0.822

Fonte: Autoria própria (2025).

Algumas características de controle podem ser observadas na Figura 34. Podemos notar que aos 7 DAA (Figura 34a), as plantas de capim-annoni (superior a esquerda) apresentam sinais de estresse, como redução do vigor, encurvamento das folhas, desenvolvimento limitado, esbranquiçadas e com aspecto de injúrias, porém ainda com a presença de algumas folhas verdes remanescentes. Esses sintomas indicam que, nessas concentrações, o produto inicia sua ação, porém ainda não é suficiente para promover controle total das plantas. Plantas da mesma espécie uma semana depois já aparecem recuperadas e mais desenvolvidas, Figura 34b, (canto superior à direita). Comparativamente, às plantas de picão preto nos dois dias de avaliação (cantos inferiores direito e esquerdo) apresentam características de controle quase total, com plantas secas na parte aérea e com biomassa reduzida, desde submetidas às doses de 55% (v/v), quanto de 85% (v/v), tais características indicam que nessas doses o bio-herbicida pode promover níveis de controle elevados. Vale lembrar que aos 13 DAA realizou-se aplicação de NPK sobre todas as plantas, e em todas as concentrações de picão preto, após observar a necessidade.

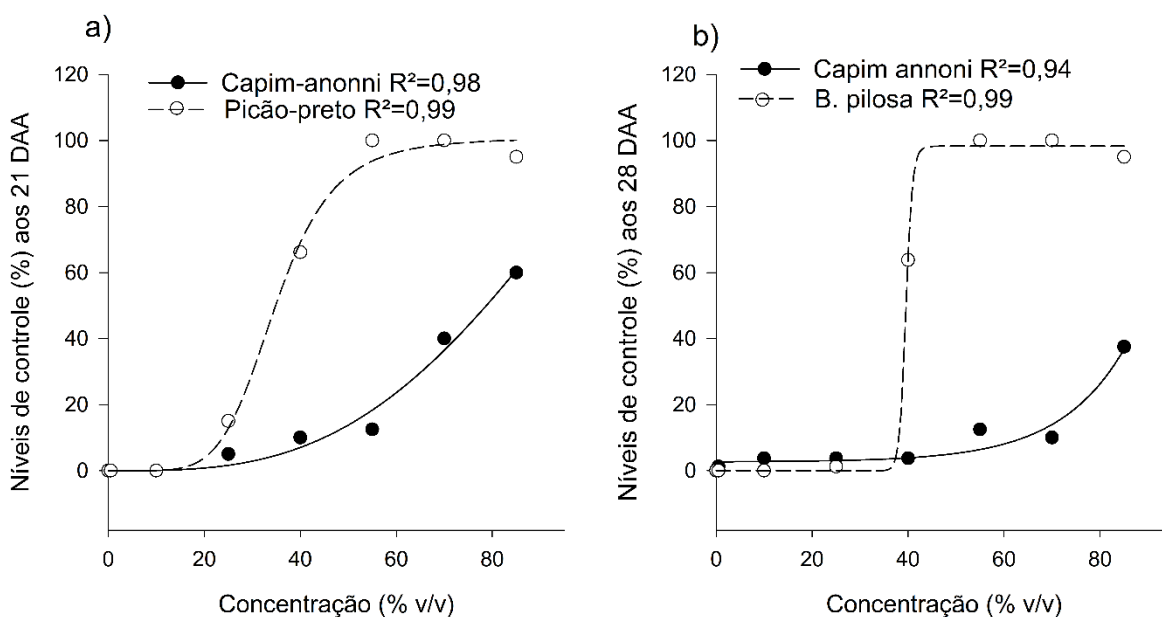
Figura 34 - Plantas de capim-annoni e picão preto aos a) 7 DAA e b) 14 DAA, submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Nos dois últimos dias de avaliação, observou-se distinção mais evidente entre o comportamento das espécies quanto aos níveis de controle, em comparação aos dias anteriores de avaliação. Os gráficos da Figura 35 indicam que as plantas de capim-annoni mostraram recuperação, em comparação com as plantas de picão preto. Aos 21 DAA, por exemplo, até a concentração de 55% (v/v) as notas atribuídas para essa espécie não passaram de 20, propondo pouco controle. As plantas submetidas a doses 70 e 85% (v/v) também apresentaram certa recuperação, mas em menor proporção, enquanto que as plantas de picão preto permaneceram apresentando as maiores notas. No último dia de avaliação, aos 28 DAA, nas concentrações mais altas (de 55 a 85% v/v) observou-se notas máximas, indicando forte controle das plantas de picão preto, em compensação, nas doses mais baixas (0 a 25% v/v) houve boa recuperação, com notas próximas a zero.

Figura 35 - Curvas dose-resposta da variável níveis de controle (%) por planta aos 21 e 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

Os parâmetros do ajuste da curva dose-resposta aos 21 e 28 DAA, sugerem maiores concentração do bio-herbicida para atingir 50% de efetividade em plantas de capim-annoni (131,14% e 129,33% aos 21 e 28 DAA, respectivamente), observados na Tabela 22. Enquanto que para atingir a mesma porcentagem de efetividade, as plantas de picão preto necessitam de 34,92% e 39,57%, aos 21 e 28 DAA, respectivamente, propondo que as plantas de picão preto apresentaram maior sensibilidade com a aplicação do bio-herbicida, características observadas nos gráficos e nas avaliações visuais.

Tabela 20 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre nível de controle de espécies capim-annoni e picão preto aos 21 e 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

21 DAA	Parâmetros do modelo Logístico					
	B	A	ED50	Erro ED50	C	D
capim-annoni	-3.13	296.97	131.14	179.27	-	-
picão preto	-5.75	100.73	34.92	1.12	-	-
28 DAA	B	A	ED50	Erro ED50	C	D
capim-annoni	2.93	892.31	129.33	12.35	0.22	2.66
picão preto	-57.24	98.33	39.57	8.46	-	-

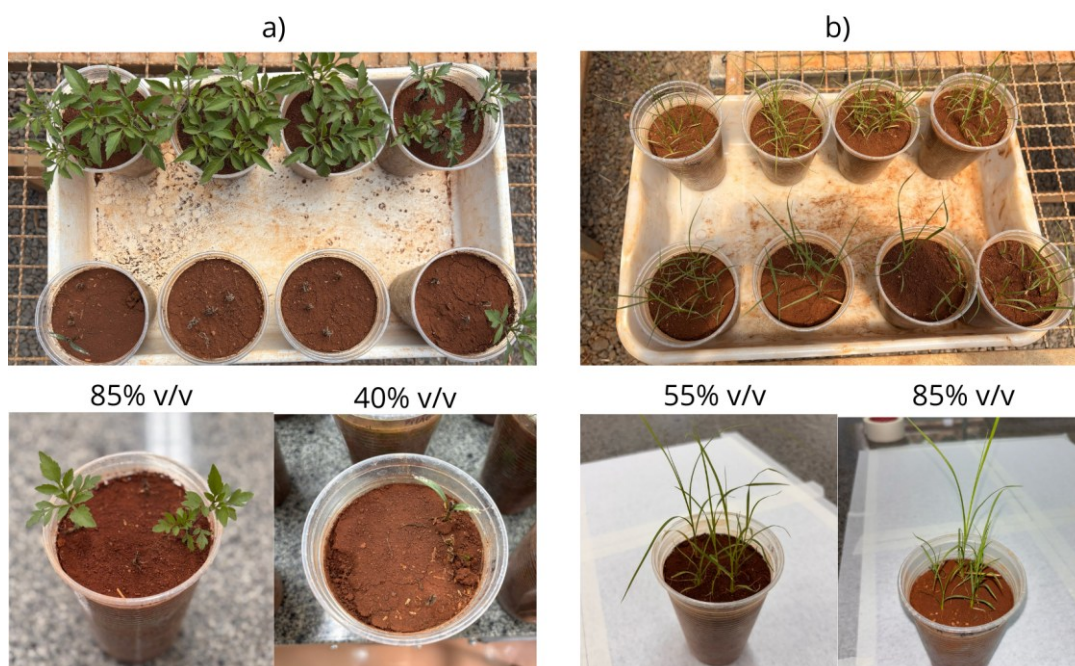
Fonte: Autoria própria (2025).

Característica importante de se comentar, é a recuperação de algumas plantas de picão preto que estavam submetidas à dose de 85% (v/v), pelo menos em 3 repetições se observou o surgimento de folhas novas, totalizando 43,75% de plantas recuperadas (56,25% de controle). Por outro lado, nenhuma planta submetida às doses de 55 e 70% (v/v) apresentou recuperação, resultando em 100% de controle, característica observada na Figura 36a, mesmo após os efeitos da aplicação do fertilizante, indicando forte controle. Enquanto que quase todas as plantas de capim-annoni se recuperaram, como podemos observar na Figura 36b.

Giepen; Neto; Köpke, (2014), observam que o mecanismo de ação do óleo de pinus é o dano causado nas cutículas foliares e nas membranas celulares, levando a dessecação das partes aéreas (observado neste trabalho). Porém, sem efeito sistêmico, os meristemas das plantas daninhas podem permanecer intactos, causando a rebrotação das plantas. Tal efeito pode explicar o observado na concentração 85% (v/v).

O pouco efeito do bio-herbicida sobre *E. plana*, não foi observado por Pilatti (2025) em testes em casa de vegetação, que observou mortalidade de 60% das plantas submetidas a dose de 100% de AP decantado, no último dia de avaliação.

Figura 36 - Plantas de a) capim-annoni e b) picão preto aos 28 DAA, submetidas a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

5.4.4 Comprimento de raiz

Comprimento de raiz foi avaliado no último dia. A análise de variância dos dados pode ser observada na Tabela 23, a interação entre espécie x dose foi significativa.

Tabela 21 - Resumo da análise de variância para “comprimento de raiz” aos 28 DAA.

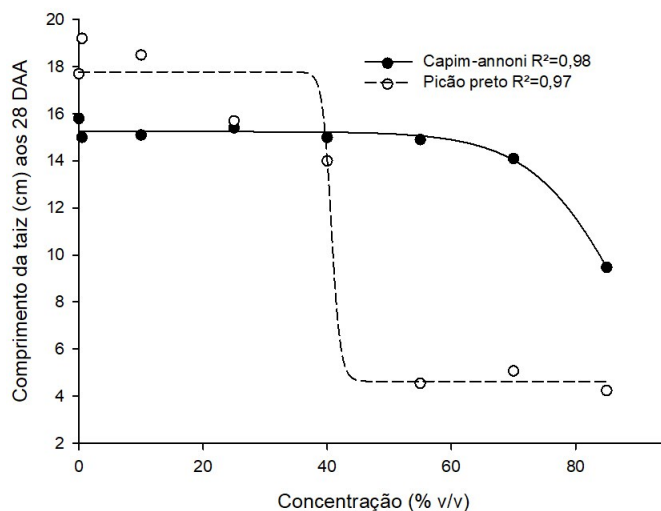
Causas de variação	GL	Quadrado Médio
		CR
Espécie	1	64.20*
Doses	7	128.55*
Espécie x Dose	7	62.28*
Erro	48	6.40
Média Geral	-	13.35
CV %	-	18.95

*Significativo em nível de 5% de probabilidade pelo teste F. CR=comprimento das raízes.

Fonte: Autoria própria (2025).

Ao comparar as tendências das curvas dose-resposta para as duas espécies (Figura 37), observa-se que a recuperação das plantas de capim-annoni também é evidente nesta variável. Os comprimentos médios de raiz mantêm-se praticamente constantes, em torno de 15 cm, nas doses de até 55% (v/v), enquanto as maiores diferenças são observadas nas plantas submetidas às concentrações mais elevadas (70 e 85% v/v), onde o comprimento decresce levemente, atingindo menor valor na dose de 85% (v/v), próximos a 9 cm. As plantas de picão preto apresentam comportamento diferente, as médias submetidas a concentrações menores, de 0 a 10% v/v tiveram maior crescimento em comparação com as plantas da outra espécie, porém, a partir da dose 40% v/v, exibiram decréscimo brusco, atingindo valores próximos a 5 cm nas doses maiores (55 a 85% v/v), valores que estão de acordo com os níveis de controle vistos anteriormente. Não houve diferença entre as plantas submetidas às duas soluções controle (0% e “controle adjuvante”) para as duas espécies, exemplificando que o adjuvante não afeta nem positiva ou negativamente.

Figura 37 - Curva dose–resposta da variável “comprimento de raiz” por planta aos 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

As curvas foram ajustadas com modelos diferentes (Tabela 24). Os parâmetros sugerem quantidade maior do bio-herbicida para reduzir 50% do comprimento das raiz para plantas de capim-annoni (88,82%), em comparação às plantas de picão-preto (40,65%), confirmando em mais uma variável, que as plantas de picão preto são mais sensíveis e suscetíveis ao bio-herbicida.

Tabela 22 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre comprimento de raiz de espécies capim-annoni e picão preto aos 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

Espécie	Parâmetros do modelo Sigmoidal				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
capim-annoni	-7.68	15.24	88.82	0.97	-
Espécie	Parâmetros do modelo Logístico				
	B	A	ED50	Erro ED50	C
picão preto	56.46	13.15	40.65	5.40	4.62

Fonte: Autoria própria (2025).

5.4.5 Biomassa seca das raízes e parte aérea

A análise de variância dessa variável (Tabela 25), demonstra que a interação espécie x dose é significativa para as duas variáveis. As médias gerais demonstram

que as médias dos valores para biomassa seca da parte aérea foram consideravelmente menores que em comparação com as radiculares.

Tabela 23 - Resumo da análise de variância para “Biomassa seca das raízes e da parte aérea” aos 28 DAA.

Causas de variação	GL	Quadrados Médios	
		BMSR	BMSPA
Espécie	1	0.63*	0.75*
Doses	7	0.17*	0.15*
Espécie x Dose	7	0.32*	0.087*
Erro	48	0.078	0.0092
Média Geral	-	0.47	0.2
CV %	-	59.48	47.05

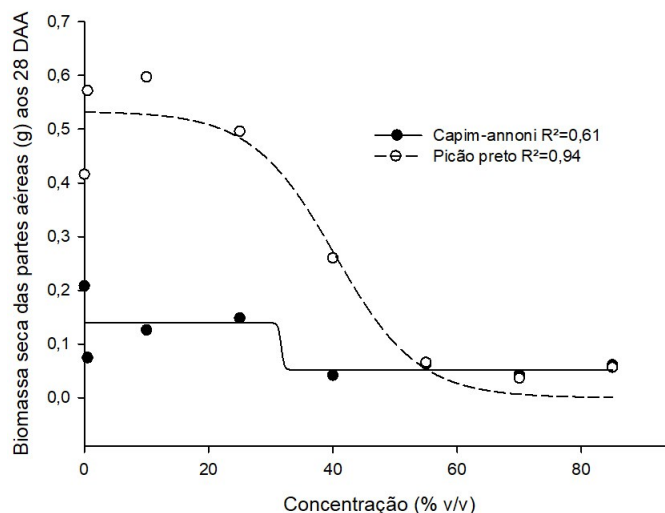
*Significativo em nível de 5% de probabilidade pelo teste F. BMSR= Biomassa seca das raízes; BMSPA= Biomassa seca da parte aérea.

Fonte: Autoria própria (2025).

Como observado, a biomassa radicular apresentou interação significativa, entretanto, não foi possível ajustar um modelo de curva dose–resposta, pois as diferenças entre as concentrações foram mínimas, dificultando a obtenção de um ajuste estatisticamente adequado.

Os valores de biomassa da parte aérea, demonstram características distintas entre as espécies (Figura 38). Plantas de picão preto apresentaram médias maiores, quando submetidas entre as concentrações 0 e 40% (v/v), e diminuição, com valores próximos a 0, nas maiores (de 55 a 85% (v/v)). Tal efeito pode ser evidenciado pelo aumento da densidade de plantas de picão preto após a aplicação do fertilizante, o qual promoveu melhora significativa no desenvolvimento das plantas nas doses entre 0 e 25% (v/v), diferente das plantas expostas às maiores concentrações, que não apresentaram melhora com a aplicação do fertilizante. Para plantas de capim-annoni, as médias gerais foram consideravelmente menores, e apresentaram declínio menos evidente, variando de 0,15 g nas concentrações menores e 0,05 g nas maiores. Essa espécie possui folhas finas e menos densas que as de picão.

Figura 38 - Curva dose–resposta da variável “biomassa seca da parte aérea” aos 28 DAA de avaliação de capim-annoni e picão preto submetidos a diferentes concentrações do bio-herbicida.



Fonte: Autoria própria (2025).

GR₅₀ (growth reduction 50%) representa a dose necessária para reduzir em 50% da biomassa. Para as plantas de capim-annoni foi igual a 31,68%, evidenciando redução gradual da biomassa com o aumento da concentração. Em contraste, a espécie de picão preto apresentou GR₅₀ superior (40,3%), porém com inclinação mais acentuada da curva, indicando resposta mais abrupta às concentrações elevadas, culminando em valores de biomassa próximos a zero, porém menor eficiência em relação às plantas submetidas às concentrações menores (Tabela 26).

Tabela 24 - Parâmetros da equação, concentração necessária para proporcionar 50% de efeito sobre biomassa seca da parte aérea de espécies capim-annoni e picão preto aos 28 DAA das diferentes concentrações do bio-herbicida.

Espécie	Parâmetros do modelo Sigmoide				
	B	A	GR50	Erro GR50	C
capim-annoni	-0.22	0.087	31.68	0.00	0.05
picão preto	-6.7	0.53	40.3	3.5	-

Fonte: Autoria própria (2025).

A maior suscetibilidade de *B. pilosa* em relação a outras plantas daninhas, já foi verificada previamente. Estudo com herbicidas sintéticos inibidores da enzima ALS, afirma que os biótipos suscetíveis de *B. subalternans* são mais resistentes a esses herbicidas do que *B. pilosa* (López-Ovejero *et al.*, 2006). Característica

semelhante foi observado através da aplicação de óleo essencial da flor de *Buddleja alternifolia*, sobre a germinação das sementes de 4 espécies daninhas. O óleo a 0,08% inibiu completamente a germinação de todas as plantas daninhas testadas, porém os efeitos sobre o crescimento da planta (parte aérea e raízes) foi mais significativo em *B. pilosa*, quando comparado com as demais (Yang *et al.*, 2020). Outro estudo mostra que, dentre 9 compostos, a cumarina se mostrou mais fitotóxica para espécies de plantas daninhas, em ensaios de germinação e crescimento em câmara com temperatura e fotoperíodo controlados, concentração de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou pouco efeito na germinação e no crescimento de *Senna obtusifolia* L., *Euphorbia heterophylla* L. *Ipomoea grandifolia* L., quando comparadas a *B. pilosa* L., que causou inibição dose-dependente da germinação e do crescimento em faixa de concentração menor (10 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (Pergo *et al.*, 2008).

Em contrapartida, a maior tolerância, e a capacidade de regeneração de *E. plana* pode estar atrelada a fatores de adaptação a estresses, como os hídricos. Estudo demonstrou que *E. plana* apresentou vantagem competitiva sobre *Paspalum notatum*, expostas a períodos de seca. Dentre os mecanismos de respostas ao estresse hídrico, os autores reforçam que a produção e maior crescimento de biomassa radicular é característica importante para aumentar a resistência e tolerância à seca, ao alcançar água e nutrientes em camadas mais profundas do solo. As altas concentrações de açúcares solúveis e aminoácidos, também desempenham papel fundamental ao acelerar o reparo de danos e o tempo de recuperação. Segundo os autores, a recuperação de *E. plana* se deu em 4 dias, enquanto a de *P. notatum* em 6 (Bastiani *et al.*, 2022).

Fipke *et al.*, (2022), por outro lado, demonstraram que a espécie apresenta maior tolerância quando submetida ao estresse hídrico associado ao controle químico com glifosato, uma vez que plantas previamente estressadas mostraram-se menos sensíveis ao herbicida do que aquelas sem histórico de estresse, evidenciando sua elevada capacidade de recuperação mesmo após intervenções de controle. Além disso, é preciso considerar o fato de serem gramíneas e possuírem características que reforçam a resistência dessa espécie, como perfilhamento, que facilita o rebrote, presença de meristemas basais, que protegem as plantas contra danos e por possuírem boa plasticidade fisiológica, facilitando a tolerância a variações ambientais.

Novos estudos serão necessários para avaliar principalmente a frequência e o número de aplicações das formulações, considerando o comportamento de

recuperação das plantas de picão preto e de capim-annoni. Também, é necessário avaliar diferentes proporções dos PNs, verificando as alterações nas propriedades físico-químicas e propriedades fitotóxicas. Outra consideração importante a ser feita em estudo futuro, é com relação a avaliação econômica das formulações testadas, sem perder de vista o impacto social e ou ambiental resultante da utilização do bio-herbicida no controle de plantas daninhas.

6 CONCLUSÃO

Foram identificados 12 compostos no OEP e 18 no OP65, sendo α -pineno, β -pineno, δ -3-careno os majoritários do primeiro (44,25%, 20,40% e 17,83%, respectivamente) e α -terpineol, terpinoleno e silvestreno (40,33%, 18,06%, e 9,44%), no segundo. A proporção 17% de adjuvante para 83% de produto natural (mantendo equilíbrio 1AP: 1OP) se mostrou mais estável em relação a solubilidade e homogeneidade, proporcionando formulações do bio-herbicida de 10, 25, 40, 55, 70 e 85% de produto ativo (PN). Todas as concentrações da formulação selecionada se mostraram estáveis até 7 dias após o preparo, e posteriormente até 40 dias, onde mesmo com formação de fases, após leve mistura, voltavam a ser homogêneas.

As avaliações físico-químicas foram capazes de demonstrar a eficácia do bio-herbicida, com valores de densidade e tensão superficial diminuindo, com o aumento da concentração. Aumento gradual da densidade e pH ácido em todos os dias de avaliação. Apenas a variável condutividade elétrica não atingiu valores elevados.

Os ensaios para verificação do potencial herbicida mostraram que as formulações foram capazes de atingir ambas as espécies logo após o primeiro contato, apresentando maiores efeitos nas plantas de picão preto. Aos 14 DAA as plantas de capimannoni apresentaram regeneração considerável em todas as variáveis avaliadas, que se seguiram até o último dia de avaliação. Já para as plantas de picão preto, as doses mais baixas apresentaram boa recuperação, porém nas doses de 55% e 70% observou-se controle de 100%. E na maior dose (85%) observou-se recuperação de algumas plantas, totalizando 56,25% de controle.

A partir das observações, podemos constatar que AP + OP65 + TW80 nas concentrações de 55 e 70% pode ser promissor atuando como bio-herbicida, principalmente na espécie *B. pilosa*.

7 REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13875: 2014 Agrotóxicos e afins — Avaliação de compatibilidade físico-química. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5849: 2015 Determinação de viscosidade pelo Copo Ford. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography mass spectroscopy**. Carol Stream, Ill: Allured Publishing Corporation, 2017. 804 p. Acesso em: 12 dez. 2025.
- AGOSTINI, L. P.; DETTOGNI, R. S.; DOS REIS, R. S.; STUR, E.; DOS SANTOS, E. V. W.; VENTORIM, D. P.; GARCIA, F. M.; CARDOSO, R. C.; GRACELI, J. B.; LOURO, I. D. Effects of glyphosate exposure on human health: Insights from epidemiological and *in vitro* studies. **Science of The Total Environment**. v. 705, p. 135808, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135808. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719358036>. Acesso em: 29 dez. 2025.
- AGUIAR, A. V. de; SOUSA, V. A. de; SHIMIZU, J. Y. **Cultivo de *Pinus* - Embrapa**. Dados sistema de produção. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1155568/cultivo-de-pinus>. Acesso em: 2 abr. 2025.
- ALMEIDA, T. C. D. **Formulação de um herbicida biológico produzido através da fermentação submersa em biorreator**. 2014. Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria - RS, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7996>. Acesso em: 27 ago. 2025.
- AMRI, I.; HANANA, M.; JAMOSSI, B.; HAMROUNI, L. Essential oils of *Pinus nigra* J.F. Arnold subsp. *laricio* Maire: Chemical composition and study of their herbicidal potential. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, 2017. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.05.026. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535214001026>. Acesso em: 17 fev. 2025.
- AMRI, I.; LAMIA, H.; GARGOURI, S.; HANANA, M.; MAHFOUDHI, M.; FEZZANI, T.; EZZEDDINE, F.; JAMOSSI, B. Chemical Composition and Biological Activities of Essential Oils of *Pinus patula*. **Natural Product Communications**, v. 6, n. 10, p. 1934578X1100601031, 2011. DOI: 10.1177/1934578X1100601031. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1934578X1100601031>. Acesso em: 12 out. 2025.
- ANKNEY, E.; SWOR, K.; SATYAL, P.; SETZER, W. N. Essential Oil Compositions of *Pinus Species* (*P. contorta* Subsp. *contorta*, *P. ponderosa* var. *ponderosa*, and *P. flexilis*); Enantiomeric Distribution of Terpenoids in *Pinus Species*. **Molecules**, v. 27, n. 17, p. 5658, 2022. DOI: 10.3390/molecules27175658. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/17/5658>. Acesso em: 12 dez. 2025.
- ARAÚJO, M. A. C. de. **Caracterização química do ácido pirolenhoso e avaliação das propriedades físico-químicas de formulações com adjuvantes**. 2025. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato branco, 2025. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/37895?mode=simple>. Acesso em: 7 jul. 2025.
- ASSUNÇÃO, H. H. T. D.; CAMPOS, S. F. B.; SOUSA, L. A.; LEMES, E. M.; ZANDONADI, C. H. S.; CUNHA, J. P. A. R. D. Adjuvants plus phytosanitary products and the effects on the physical-chemical properties of the spray liquids. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 6, p. 1878–1885, 2019. DOI: 10.14393/BJ-v35n6a2019-46994.

Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/46994>. Acesso em: 21 jan. 2026.

BAGGIO, R.; MEDEIROS, R. B. D.; FOCHT, T.; BOAVISTA, L. D. R.; PILLAR, V. D.; MÜLLER, S. C. Effects of initial disturbances and grazing regime on native grassland invasion by *Eragrostis plana* in southern Brazil. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 16, n. 3, p. 158–165, 2018. DOI: 10.1016/j.pecon.2018.06.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2530064418300397>. Acesso em: 2 out. 2025.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils – A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446–475, 2008. DOI: 10.1016/j.fct.2007.09.106. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691507004541>. Acesso em: 26 dez. 2025.

BARBOSA, A. P.; RODRIGUES, C. R. C. NOVA METODOLOGIA PARA CALIBRAÇÃO DE VISCOSÍMETROS DO TIPO COPO FORD. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 564–570, 2008. Disponível em: [//efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.scielo.br/j/cta/a/WzXC6vyQwhZtngpdLLRQH3K/?format=pdf&lang=pt](https://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.scielo.br/j/cta/a/WzXC6vyQwhZtngpdLLRQH3K/?format=pdf&lang=pt). Acesso em: 2 nov. 2025.

BARTOLOME, A. P.; VILLASEÑOR, I. M.; YANG, W.-C. *Bidens pilosa* L. (Asteraceae): Botanical Properties, Traditional Uses, Phytochemistry, and Pharmacology. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2013, p. 1–51, 2013. DOI: 10.1155/2013/340215. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/ecam/2013/340215/>. Acesso em: 2 out. 2025.

BASÍLIO, S.; FURTADO JÚNIOR, M. R.; DE ALVARENGA, C. B.; VITÓRIA, E. L. D.; VARGAS, B. C.; PRIVITERA, S.; CARUSO, L.; CERRUTO, E.; MANETTO, G. Effect of Adjuvants on Physical–Chemical Properties, Droplet Size, and Drift Reduction Potential. **Agriculture**, v. 14, n. 12, p. 2271, 2024. DOI: 10.3390/agriculture14122271. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0472/14/12/2271>. Acesso em: 23 dez. 2025.

BASTIANI, M. O.; GUIDORIZI, K. A.; BENEDETTI, L.; ROCKENBACH, D.; CARATTI, F. C.; ZABALA-PARDO, D. M.; AVILA, L. A.; SOUZA, G. M.; LAMEGO, F. P. Drought tolerance in tough lovegrass (*Eragrostis plana*): Understanding mechanisms and competitive ability. **Weed Research**, v. 64, n. 1, p. 19–30, 2022. DOI: 10.1111/wre.12568. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/wre.12568>. Acesso em: 6 fev. 2026.

BEHRING, J. L.; LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I. O. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 492–495, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000300021. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300021&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 29 jun. 2025.

BELZ, R. G. Allelopathy in crop/weed interactions – an update. **Pest Management Science**, v. 63, p. 308–326, 2007. <https://doi.org/10.1002/ps.1320>. Acesso em: 18 fev. 2025.

BITTENCOURT, H. V. H.; BONOME, L. T. S.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A.; LANA, M. A. Seed germination ecology of *Eragrostis plana*, an invasive weed of South American pasture lands. **South African Journal of Botany**, v. 109, p. 246–252, 2017. DOI: 10.1016/j.sajb.2017.01.009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254629916339023>. Acesso em: 20 out. 2025.

BITTENCOURT, V. H. H.; MUZELL TREZZI, M.; DA SILVA BONOME, L. T.; DIAS TEIXEIRA, S.; BERGLER BITTENCOURT, T.; GARCIAS DE VARGAS, A. Decomposition of both *Eragrostis plana* biomass and soil influences the phytotoxicity and chemical characteristics of extracts. **Científica**, v. 46, n. 2, p. 116–125, 2018. DOI: 10.15361/1984-5529.2018v46n2p116-125. Disponível em: <https://cientifica.dracena.unesp.br/index.php/cientifica/article/view/1091>. Acesso em: 23 out. 2025.

BORGES, L. P.; AMORIM, V. A. Metabólitos secundários de plantas. **Agrotecnologia**, v.11, n.1, p. 54-67, 2020. Disponível em: https://www.revista.ueg.br/index.php/agrotecnologia/pt_BR/article/view/9705. Acesso em: 17 dez. 2025.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, mar. 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894702001420>. Acesso em: 17 fev. 2025.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. D. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. D. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 564–570, 2008. DOI: 10.1590/S0101-20612008000300010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000300010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 dez. 2025.

CAI, X.; GU, M. Bioherbicides in organic horticulture. **Horticulturae**, v. 2, n. 2, p. 3, 2016. DOI: 10.3390/horticulturae2020003. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-7524/2/2/3>. Acesso em: 26 dez. 2025.

CAMPOS, Â. D. **Informação Técnica sobre Extrato Pirolenhoso**. Circular Técnica 177 – Embrapa. Disponível em: https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1092513/1/Circular177_final.pdf. Acesso em: 5 fev. 2025.

CÂNDIDO, N. R.; PASA, V. M. D.; VILELA, A. D. O.; CAMPOS, Â. D.; DE FÁTIMA, Â.; MODOLO, L. V. Understanding the multifunctionality of pyrolygneous acid from waste biomass and the potential applications in agriculture. **Science of The Total Environment**, v. 881, p. 163519, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163519. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969723021381>. Acesso em: 19 fev. 2025.

CANTINI, V.; BECAGLI, M.; MATTONAI, M.; DEGANO, I.; CARDELLI, R. Wood Distillate Interactions with Urea in Soil: A First Step to Developing a Slow-Release Next-Generation Fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 72, n. 31, p. 17455–17464, 2024. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c02778. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.4c02778>. Acesso em: 18 ago. 2025.

CASTRO, M. J. L.; OJEDA, C.; CIRELLI, A. F. Advances in surfactants for agrochemicals. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 1, p. 85–95, 2014. DOI: 10.1007/s10311-013-0432-4. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-013-0432-4>. Acesso em: 31 ago. 2025.

CHIZZOLA, R.; BILLIANI, F.; SINGER, S.; NOVAK, J. Diversity of Essential Oils and the Respective Hydrolates Obtained from Three *Pinus cembra* Populations in the Austrian Alps. **Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 5686, 19 jun. 2021. DOI: 10.3390/app11125686. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/12/5686>. Acesso em: 27 jan. 2025.

CHRISTOFFOLETI, P. J. Curvas de dose-resposta de biótipos resistente e suscetível de *Bidens pilosa* L. aos herbicidas inibidores da ALS. **Scientia Agricola**. 2002. v.59, n. 3, p.513–519. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-90162002000300016>.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F. Resistência das plantas daninhas a herbicidas: definições, bases e situação no Brasil e no mundo. In: Christoffoleti, P. J. (Coord.). Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. 3.ed. Piracicaba: Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas - **HRAC-BR**, p. 9–34, 2008.

CHU, L.; LIU, H.; ZHANG, Z.; ZHAN, Y.; WANG, K.; YANG, D.; LIU, Z.; YU, J. Evaluation of wood vinegar as an herbicide for weed control. **Agronomy**, v. 12, n. 12, p. 3120, 8 dez. 2022. DOI: 10.3390/agronomy12123120. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/12/3120>. Acesso em: 3 mar. 2025.

CIRELLI, A. F.; OJEDA, C.; CASTRO, M. J. L.; SALGOT, M. Surfactants in Sludge-Amended Agricultural Soils: A Review. **Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants**, v. 6, p. 135–148, 2009. DOI: 10.1007/s10311-008-0146-1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-9654-9_12. Acesso em: 28 ago. 2025.

COP30. Belém Declaration on Global Green Industrialization. Belém, Brasil: COP30 Summit, 2025. Disponível em: https://cop30.br/en/news-about-cop30/cop30-documents/cop30_belém-declaration-on-global-green-industrialization_final-4.pdf. Acesso em: 19 nov. 2025.

COP30. Belém Declaration on Global Green Industrialization. Belém, Brasil: COP30 Summit - Declaration on the Open Coalition on Compliance Carbon Markets., 2025. Available online: https://www.gov.br/mre/pt-br/canais_atendimento/imprensa/notas-a-imprensa/declaracao-sobre-a-coalizao-aberta-de-mercados-regulados-de-carbono. Acesso em 19 nov. 2025.

COTTRELL, T.; PEIJ, J. V. Sorbitan Esters and Polysorbates. *In*: NORN, V. (org.). **Emulsifiers in Food Technology**. 1. ed. Wiley, 2014. ed. 1, p. 271–296. DOI: 10.1002/9781118921265.ch12. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118921265.ch12>. Acesso em: 15 set. 2025.

CUNHA, J. P. A. R. D.; ALVES, G. S.; MARQUES, R. S. Surface tension, hydrogen-ion potential and electrical conductivity in spray solutions of plant protection products and adjuvants. **REVISTA CIÊNCIA AGRÔNOMICA**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 261–270, 2017. DOI: 10.5935/1806-6690.20170030. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1806-6690.20170030>. Acesso em: 12 set. 2025.

DAS, R.; MALLIK, N.; ADHIKARI, A.; BHATTARAI, A. A comprehensive review on the creation, description, and utilization of surfactants containing multiple hydroxyl groups. **International Journal of Polymer Science**, v. 2024, n. 1, p. 31, 2024. DOI: 10.1155/2024/6120535. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2024/6120535>. Acesso em: 12 set. 2025.

DUKE, S. O.; PAN, Z.; BAJSA-HIRSCHER, J.; BOYETTE, C. D. The potential future roles of natural compounds and microbial bioherbicides in weed management in crops. **Advances in Weed Science**, v. 40, n. 1, 10 jan. 2022. Disponível em: <https://awsjournal.org/article/the-potential-future-roles-of-natural-compounds-and-microbial-bioherbicides-in-weed-management-in-crops/>. Acesso em: 17 fev. 2025.

DUQUE, T. S.; PINHEIRO, R. A.; SOUZA, I. M.; SILVA, G. G.; SOARES, M. A.; BARBOSA DOS SANTOS, J. Herbicides and bio-inputs: Compatibility and challenges for sustainable agriculture. **Chemosphere**, v. 369, p. 143878, 2024. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.143878. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653524027851>. Acesso em: 16 set. 2025.

EMBRAPA. Pesquisa registra resistência da planta daninha picão-preto ao glifosato. Brasília, DF – Brasil, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/83864769/pesquisa-registra-resistencia-da-planta-daninha-picao-preto-ao-glifosato>. Acesso em: 25 jan 2026.

EPAGRI. Pesquisa aponta caminho para controle do Capim-annoni. Florianópolis, SC – Brasil, 2018. Disponível em: <https://www.epagri.sc.gov.br/pesquisa-aponta-caminho-para-controle-do-capim-annoni/>. Acesso em: 26 jul 2025.

FAO. 2022. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. FAOSTAT Analytical Briefs, no. 46. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc0918en>

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). **FAOSTAT** – Food and Agriculture Data. Rome: FAO, 2026. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Acesso em: 21 jan. 2026.

FAVARETTO, A.; CHINI, S. O.; SCHEFFER-BASSO, S. M.; SOBOTTKA, A. M.; BERTOL, C. D.; PEREZ, N. B. Pattern of allelochemical distribution in leaves and

roots of tough lovegrass (*Eragrostis plana* Nees). v. 9, n. 11, p. 1119–1125, 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1029708/pattern-of-allelochemical-distribution-in-leaves-and-roots-of-tough-lovegrass-eragrostis-plana-nees>. Acesso em: 21 out. 2025.

FILHO, B. R. Contribuição da fitoquímica para o desenvolvimento de um país emergente. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 229–239, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422010000100040. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000100040&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 3 mar. 2025.

FIORINZA, M.; DOTTO, D. B.; BOLIGON, A. A.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L.; VESTENA, S. Análise fitoquímica e atividade alelopática de extratos de *Eragrostis plana* Nees (capim-annoni). 2016.

FIPKE, M. V.; BALBINOT, A.; VIANA, V. E.; GEHRKE, V. R.; KEMMERICH, M.; DAYAN, F. E.; SOUZA, G. M.; CAMARGO, E. R.; AVILA, L. A. Transgenerational memory of drought stress and low rates of glyphosate reduce the sensitivity of *Eragrostis plana* to the herbicide. **Advances in Weed Science**, v. 40, p. e020220039, 26 out. 2022. DOI: 10.51694/AdvWeedSci/2022;40:00016. Disponível em: <https://awsjournal.org/article/transgenerational-memory-of-drought-stress-and-low-rates-of-glyphosate-reduce-the-sensitivity-of-eragrostis-plana-to-the-herbicide/>. Acesso em: 7 fev. 2026.

FRANS, R.; TALBERT, R.; MARX, D.; CROWLEY, H. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. **Southern weed science society**, 3ª edição, p. 29–46, 1986.

FULGÊNCIO-LIMA, L. G.; ANDRADE, A. F. A.; VILELA, B.; LIMA-JÚNIOR, D. P.; SOUZA, R. A. de; SGARBI, L. F. Invasive plants in Brazil: climate change effects and detection of suitable areas within conservation units. ed. 23, p. 1577–1594, 2021. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/s10530-021-02460-4\(0123456789\(\).,-volV\(\)0123458697\(\).,-volV\)](https://doi.org/10.1007/s10530-021-02460-4(0123456789().,-volV()0123458697().,-volV)). Acesso em: 18 fev. 2025.

GAINES, T. A.; DUKE, S. O.; MORRAN, S.; RIGON, C. A. G.; TRANEL, P. J.; KÜPPER, A.; DAYAN, F. E. Mechanisms of evolved herbicide resistance. **Journal of Biological Chemistry**, v. 295, n. 30, p. 10307–10330, jul. 2020. DOI: 10.1074/jbc.REV120.013572. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021925817501404>. Acesso em: 15 fev. 2025.

GARCÍA-ROMERAL, J.; CASTANERA, R.; CASACUBERTA, J.; DOMINGO, C. Deciphering the Genetic Basis of Allelopathy in japonica Rice Cultivated in Temperate Regions Using a Genome-Wide Association Study. **Rice**, v. 17, n. 1, p. 22, dez. 2024. DOI: 10.1186/s12284-024-00701-3. Disponível em: <https://thericejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s12284-024-00701-3>. Acesso em: 11 set. 2024.

GIEPEN, M.; NETO, F. S.; KÖPKE, U. Controlling weeds with natural phytotoxic substances (NPS) in direct seeded soybean. **Controlling weeds with natural**

phytotoxic substances (NPS) in direct seeded soybean, 2014. Disponível em: <https://orgprints.org/id/eprint/23979/>. Acesso em: 1 out. 2025.

GREWAL, A.; ABBEY, Lord; GUNUPURU, L. R. Production, prospects and potential application of pyroligneous acid in agriculture. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Canadá, ed. 135, p. 152–159, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016523701830456X>. Acesso em: 26 fev. 2025.

HENDGES, A. P. P. K.; DOS SANTOS, E. F.; TEIXEIRA, S. D.; SANTANA, F. S.; TREZZI, M. M.; BATISTA, A. N. L.; BATISTA, J. M.; DE LIMA, V. A.; DE ASSIS MARQUES, F.; MAIA, B. H. L. N. S. Phytotoxic Neocassane Diterpenes from *Eragrostis plana*. **Journal of Natural Products**, v. 83, n. 12, p. 3511–3518, 2020. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.0c00324. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jnatprod.0c00324>. Acesso em: 29 out. 2025.

HOAI, N.; DUC, H.; THAO, D.; ORAV, A.; RAAL, A. Selectivity of *Pinus sylvestris* extract and essential oil to estrogen-insensitive breast cancer cells *Pinus sylvestris* against cancer cells. **Pharmacognosy Magazine**, v. 11, n. 44, p. 290, 2015. DOI: 10.4103/0973-1296.166052. Disponível em: <https://phcog.com/article/view/2015/11/44s1/s290-s295>. Acesso em: 15 jan. 2026.

IACOMINO, G.; IDBELLA, M.; STAROPOLI, A.; NANNI, B.; BERTOLI, T.; VINALE, F.; BONANOMI, G. Exploring the Potential of Wood Vinegar: Chemical Composition and Biological Effects on Crops and Pests. **Agronomy**, v. 14, n. 1, p. 114, 2024. DOI: 10.3390/agronomy14010114. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/14/1/114>. Acesso em: 22 set. 2025.

IAS - International Allelopathy Society. 1996. Disponível em: <http://www.international-allelopathy-society.org/> >. Acesso em: 26 de abril de 2024.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 9235:2021. Aromatic natural raw materials - Vocabulary. International Organization for Standardization: Genebra, 2021.

IOANNOU, E.; KOUTSAVITI, A.; TZAKOU, O.; ROUSSIS, V. The genus *Pinus*: a comparative study on the needle essential oil composition of 46 pine species. **Phytochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 741–768, 2014. DOI: 10.1007/s11101-014-9338-4. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11101-014-9338-4>. Acesso em: 23 dez. 2025.

Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), “Relatório Anual 2024,” IBÁ, Brasília, Brazil, 2023. Disponível em: <https://iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em: 01 ago. 2025.

ISMAIL, A.; HABIBA, K.; YASSINE, M.; MOHSEN, H.; BASSEM, J.; LAMIA, H. Essential oils of Tunisian *Pinus radiata* D. Don, chemical composition and study of their herbicidal activity. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 247–252, abr. 2021. DOI: 10.1002/vjch.202000103. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/vjch.202000103>. Acesso em: 17 fev. 2025.

JING, G.; TAO, N.; JIA, L.; ZHOU, H. Influence of α -terpineol on the growth and morphogenesis of *Penicillium digitatum*. **Botanical Studies**, v. 56, n. 1, p. 35, dez. 2015. DOI: 10.1186/s40529-015-0116-4. Disponível em: <http://www.botanicalstudies.com/content/56/1/35>. Acesso em: 28 jan. 2026.

JIROVETZ, L.; BUCHBAUER, G.; DENKOVA, Z.; STOYANOVA, A.; SCHMIDT, E.; GEISLER, M. Antimicrobial testinas and gas chromatographic analysis of pure oxvaenated monoterpenes 1.8-cineole, α -terpineol, terpinen-4-ol and camphor as well as target compounds in essential oils of pine (*Pinus pinaster*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), tea tree (*Melaleuca alternifolia*). **Scientia Pharmaceutic**, v. 73, n. 1, p. 27–39, 2005. DOI: <https://doi.org/10.3797/scipharm.aut-05-03>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2218-0532/73/1/27>. Acesso em: 4 jan. 2026.

KAHYA, S. E.; KARADAĞ, A. E.; DEMIRCI, B.; DEMIRCI, F. *In Vitro* Antibacterial Potential of *Pinus nigra* - *Thymus serpyllum* Essential Oil and Antibiotic Combinations. **ACS Omega**, v. 10, n. 50, p. 61528–61534, 23 dez. 2025. DOI: 10.1021/acsomega.5c07183. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.5c07183>. Acesso em: 6 jan. 2026.

KATO-NOGUCHI, H.; FUSHIMI, Y.; SHIGEMORI, H. An allelopathic substance in red pine needles (*Pinus densiflora*). **Journal of Plant Physiology**, v. 1, n. 66, p. 442–446, 25 jun. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2008.06.012>. Acesso em 6 fev. 2026.

KHALEEL, C.; TABANCA, N.; BUCHBAUER, G. α -Terpineol, a natural monoterpene: A review of its biological properties. **Open Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 349–361, 25 abr. 2018. DOI: 10.1515/chem-2018-0040. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/chem-2018-0040/html>. Acesso em: 28 jan. 2026.

KOIOU, K.; VASILAKOGLU, I.; DHIMA, K. Herbicidal potential of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) essential oil components on bristly foxtail (*Setaria verticillata* (L.) P. Beauv.): Comparison with carvacrol, carvone, thymol and eugenol. **Archives of Biological Sciences**, v. 72, n. 2, p. 223–231, 2020. DOI: 10.2298/ABS200106016K. Disponível em: <https://doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0354-46642000016K>. Acesso em: 28 jan. 2026.

KONG, C.-H.; XUAN, T. D.; KHANH, T. D.; TRAN, H.-D.; TRUNG, N. T. Allelochemicals and Signaling Chemicals in Plants. **Molecules**, v. 24, n. 15, p. 2737, 2019. DOI: 10.3390/molecules24152737. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/15/2737>. Acesso em: 29 maio 2025.

KORDALI, S.; KABAAGAC, G.; SEN, İ.; YILMAZ, F.; NAJDA, A. Phytotoxic Effects of Three Origanum Species Extracts and Essential Oil on Seed Germinations and Seedling Growths of Four Weed Species. **Agronomy**, v. 12, n. 10, p. 2581, 20 out. 2022. DOI: 10.3390/agronomy12102581. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/10/2581>. Acesso em: 8 jan. 2026.

LAFTOUHI, A.; ELOUTASSI, N.; ECH-CHIHBI, E.; RAIS, Z.; ABDELLAOUI, A.; TALEB, A.; BENIKEN, M.; NAFIDI, H.-A.; SALAMATULLAH, A. M.; BOURHIA, M.;

TALEB, M. The Impact of Environmental Stress on the Secondary Metabolites and the Chemical Compositions of the Essential Oils from Some Medicinal Plants Used as Food Supplements. **Sustainability**, v. 15, n. 10, p. 7842, 2023. DOI: 10.3390/su15107842. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/15/10/7842>. Acesso em: 24 set. 2025.

LEE, S. H.; CHOW, M. J.; SAJAP, A. S.; TEY, B. T. Effectiveness of Pyrolytic Acids from Vapour Released in Charcoal Industry Against Biodegradable Agent under Laboratory Condition. **Journal of Applied Sciences**, v. 24, n. 11, p. 3848–3853, 2011. DOI: 10.3923/jas.2011.3848.3853. Disponível em: <https://scialert.net/fulltext/fulltextpdf.php?pdf=ansinet/jas/2011/3848-3853.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2025.

LIU, X.; LI, Y.; MICALLEF, S. A. Natural variation and drought-induced differences in metabolite profiles of red oak-leaf and *Romaine lettuce* play a role in modulating the interaction with *Salmonella enterica*. **International Journal of Food Microbiology**, v. 385, p. 109998, 2023. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2022.109998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160522004706>. Acesso em: 29 dez. 2025.

LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; CARVALHO, S. J. P. D.; NICOLAI, M.; ABREU, A. G.; GROMBONE-GUARATINI, M. T.; TOLEDO, R. E. B.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Resistance and differential susceptibility of *Bidens pilosa* and *B. subalternans* biotypes to ALS-inhibiting herbicides. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 2, p. 139–145, abr. 2006. DOI: 10.1590/S0103-90162006000200005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162006000200005&lng=en&tlng=en. Acesso em: 6 fev. 2026.

MARERI, L.; PARROTTA, L.; CAI, G. Environmental Stress and Plants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 10, p. 5416, 2022. DOI: 10.3390/ijms23105416. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/10/5416>. Acesso em: 24 set. 2025.

MIRI, Y. B. Essential Oils: Chemical Composition and Diverse Biological Activities : A Comprehensive Review. **Natural Product Communications**, v. 20, n. 1, p. 1–29, 2025. DOI: 10.1177/1934578X241311790. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1934578X241311790>. Acesso em: 30 set. 2025.

MIRKOVIĆ, S.; TADIĆ, V.; MILENKOVIĆ, M. T.; UŠJAK, D.; RACIĆ, G.; BOJOVIĆ, D.; ŽUGIĆ, A. Antimicrobial Activities of Essential Oils of Different Pinus Species from Bosnia and Herzegovina. **Pharmaceutics**, v. 16, n. 10, p. 1331, 2024. DOI: 10.3390/pharmaceutics16101331. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/16/10/1331>. Acesso em: 23 set. 2025.

MOFIKOYA, O. O.; MÄKINEN, M.; JÄNIS, J. Chemical Fingerprinting of Conifer Needle Essential Oils and Solvent Extracts by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **ACS Omega**, v. 5, n. 18, p. 10543–10552, 12 mai. 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c00901. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c00901>. Acesso em: 16 jan. 2026.

MOLISCH, H. Der Einfluss einer Pflanze auf die Andere: Allelopathie. 1. ed. **Nature Publishing Group**, v. 141, n. 3568, p. 493. 1937.

MOTMAINNA, Mst.; SHUKOR B, A.; MD. KAMAL UDDIN, J.; BINTI ASIB, N.; MOMINUL ISLAM, A.; HASAN, M. Assessment of allelopathic compounds to develop new natural herbicides : A review. **Allelopathy Journal**, v. 52, n. 1, p. 21–40, 2021. DOI: 10.26651/allelo.j/2021-52-1-1305. Disponível em: <https://www.allelopathyjournal.com/10.26651/2021-52-1-1305>. Acesso em: 7 mar. 2025.

NASIRI, A.; FALLAH, S.; SADEGHPOUR, A.; BARANI-BEIRANVAND, H. Assessing the potential of fedaleh (*Echinophora cinerea*) essential oils as a natural herbicide for spring-summer crops. **Heliyon**, v. 10, n. 16, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e36085. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844024121160>. Acesso em: 25 mar. 2025.

NUTSUKPO, E. B.; OFOE, R.; JIANG, Q.; OFORI, P. A.; K ASIEDU, S.; EMENIKE, C.; LORD, A. Pyroligneous Acid Affects Grapevine Growth, Yield, and Chemical Composition of Leaf, Pomace, and Juice. **ACS Agricultural Science & Technology**, v. 4, n. 10, p. 1014–1026, 2024. DOI: 10.1021/acsagscitech.4c00303. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsagscitech.4c00303>. Acesso em: 21 ago. 2025.

OFOE, R.; QIN, D.; GUNUPURU, L. R.; THOMAS, R. H.; ABBEY, Lord. Effect of Pyroligneous Acid on the Productivity and Nutritional Quality of Greenhouse Tomato. **Plants**, v. 11, n. 13, p. 1650, 2022. DOI: 10.3390/plants11131650. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2223-7747/11/13/1650>. Acesso em: 26 dez. 2025.

OFOFU, R.; AGYEMANG, E. D.; MÁRTON, A.; PÁSZTOR, G.; TALLER, J.; KAZINCZI, G. Herbicide Resistance: Managing Weeds in a Changing World. **Agronomy**, v. 13, n. 6, p. 1595, 2023. DOI: 10.3390/agronomy13061595. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/13/6/1595>. Acesso em: 1 set. 2025.

OLIVEIRA, F. F. D. **Caracterização físico-química de amostras de óleo de pinho e estudo da ação de sistemas tensoativos na atividade antimicrobiana de ativos fenólicos**. 16 jun. 2008. Doutorado em Química Analítica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 16 jun. 2008. DOI: 10.11606/T.46.2008.tde-21072008-142150. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-21072008-142150/>. Acesso em: 27 jan. 2026.

PERGO, É. M.; ABRAHIM, D.; SOARES DA SILVA, P. C.; KERN, K. A.; DA SILVA, L. J.; VOLL, E.; ISHII-IWAMOTO, E. L. *Bidens pilosa* L. Exhibits High Sensitivity to Coumarin in Comparison with Three Other Weed Species. **Journal of Chemical Ecology**, v. 34, n. 4, p. 499–507, abr. 2008. DOI: 10.1007/s10886-008-9449-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10886-008-9449-8>. Acesso em: 6 fev. 2026.

PERVEEN, S.; YOUSAF, M.; MUSHTAQ, M. N.; SARWAR, N. Bioherbicidal Potential of Some Allelopathic Agroforestry and Fruit Plant Species Against *Lepidium sativum*. *Plant Soil Environ*. **Plant Soil Environ**, v. 38, n. 1, p. 119–126, 2019. <https://doi.org/10.25252/SE/19/71655>. Acesso em: 17 fev. 2025.

PESENTI, M. C. *Caracterização química do extrato pirolenhoso obtido a partir de Eucalyptus grandis e testes alelopáticos da fração destilada*. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2021. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/27721>. Acesso em: 2 ago. 2025.

PILATTI, G. *Extrato pirolenhoso: controle de plantas daninhas, seletividade para espécie cultivada e impacto sobre a macrofauna do solo*. 2025. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Pato branco - PR, 2025. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/39087>. Acesso em: 12 dez. 2025.

POLLI, E. G.; ALVES, G. S.; MORAES, J. G. de; KRUGER, G. R. Influence of surfactant-humectant adjuvants on physical properties, droplet size, and efficacy of glufosinate formulations. **Agrosystems, Geosciences & Environment**, v. 5, n. 1, p. e20230, jan. 2022. DOI: 10.1002/agg2.20230. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/agg2.20230>. Acesso em: 29 jan. 2026.

POLLI, Estefania Gomieri; ALVES, G. S.; OLIVEIRA, J. V. de; KRUGER, G. R. Physical–Chemical Properties, Droplet Size, and Efficacy of Dicamba Plus Glyphosate Tank Mixture Influenced by Adjuvants. **Agronomy**, v. 11, n. 7, p. 1321, 2021. DOI: 10.3390/agronomy11071321. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/7/1321>. Acesso em: 26 dez. 2025.

REIS, J. C. L.; DE OLIVEIRA, O. L. P. **Considerações sobre o Capim-Annoni 2 (*Eragrostis plana* Nees)**. Circular técnica nº2 - Embrapa, [S. d.]. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/219165>. Acesso em: 3 out. 2025.

RITZ, C., BATY, F., STREIBIG, J. C., GERHARD, D. Dose-Response Analysis Using R. **Plos One**, v. 10, n. 12, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146021>. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/ez48.periodicos.capes.gov.br/articles/PMC4696819/>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ROMES, N. B.; ABDUL WAHAB, R.; ABDUL HAMID, M. The role of bioactive phytoconstituents-loaded nanoemulsions for skin improvement: a review. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 35, n. 1, p. 711–730, 2021. DOI: 10.1080/13102818.2021.1915869. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13102818.2021.1915869>. Acesso em: 28 ago. 2025.

RUGARE, J. T.; PIETERSE, P. J.; MABASA, S. Allelopathic Potential of Green Manure Cover Crops on Germination and Early Seedling Development of Goose Grass [*Eleusine indica* (L.) Gaertn] and Blackjack (*Bidens pilosa* L.). **International Journal of Agronomy**, v. 2021, p. 1–13, 1 nov. 2021. DOI: 10.1155/2021/6552928. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ija/2021/6552928/>. Acesso em: 7 mar. 2025.

SALES, A.; FELIPE, L. D. O.; BICAS, J. L. Production, Properties, and Applications of α -Terpineol. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, n. 8, p. 1261–1279, ago.

2020. DOI: 10.1007/s11947-020-02461-6. Disponível em:
<https://link.springer.com/10.1007/s11947-020-02461-6>. Acesso em: 15 jan. 2026.

SANTOS, A. F.; SILVA, J. F.; ALBERTINO, S. M.; CASTRO, F. M.; LEITE, B. N. *pH e decantação da água de duas propriedades produtoras de citros da Região Metropolitana de Manaus-AM sobre eficiência do glifosato na matéria seca de *Brachiaria decumbens**. In: **XXIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Plantas Daninhas (CBCPD)**, 2014, Gramado-RS. Londrina: SBCPD, 2014. Disponível em: <https://sbcpd.org/publicacao/ph-e-decantacao-da-agua-de-duas-propriedades-produtoras-de-citros-da-regiao-metropolitana-de-manaus-am-sobre-eficiencia-do-glifosato-na-materia-seca-de-brachiaria-decumbens/en/>. Acesso em: 2 ago. 2025.

SANTOS, F. L. O.; LIMA, P. M.; ALMEIDA, J. B. D.; AMARAL, J. G.; RUELA, A. L. M.; SANTOS, M. S. D. Ação antimicrobiana e caracterização fitoquímica dos óleos essenciais de *Eucalyptus* e Pinho. **Research, Society and Development**, v. 14, n. 2, p. e5014248225, 2025. DOI: 10.33448/rsd-v14i2.48225. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/48225>. Acesso em: 28 jan. 2026.

SANTOS, J. B.; CURY, J. P. Picão-preto: uma planta daninha especial em solos tropicais. **Planta Daninha**, v. 29, p. 1159–1172, 2011. DOI: 10.1590/S0100-83582011000500024. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582011000500024&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 1 out. 2025.

SASIDHARAN, S.; CHEN, Y.; SARAVANAN, D.; SUNDRAM, K.; LATHA, L. Extraction, Isolation And Characterization Of Bioactive Compounds From Plants' Extracts. **African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines**, v. 8, n. 1, 2010. DOI: 10.4314/ajtcam.v8i1.60483. Disponível em: <http://www.ajol.info/index.php/ajtcam/article/view/60483>. Acesso em: 20 fev. 2025.

SCAVO, A.; MAUROMICALE, G. Crop Allelopathy for Sustainable Weed Management in Agroecosystems: Knowing the Present with a View to the Future. **Agronomy**, v. 11, n. 11, 2021. DOI: 10.3390/agronomy11112104. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/11/2104>. Acesso em: 27 jan. 2025.

SHARMEEN, J.; MAHOMOODALLY, F.; ZENGIN, G.; MAGGI, F. Essential Oils as Natural Sources of Fragrance Compounds for Cosmetics and Cosmeceuticals. **Molecules**, v. 26, n. 3, p. 666, 2021. DOI: 10.3390/molecules26030666. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/3/666>. Acesso em: 23 dez. 2025.

SILORI, G. K.; KUSHWAHA, N.; KUMAR, V. Essential Oils from Pines: Chemistry and Applications. In: MALIK, S. (org.). **Essential Oil Research**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 275–297. DOI: 10.1007/978-3-030-16546-8_10. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-16546-8_10. Acesso em: 19 fev. 2025.

SILVA, S. I. D. S.; PIMENTA, P.; MIRANDA, N. D. O.; LOURENÇO, Y. B. C.; SOUZA, E. C. D. Wood vinegar inhibits emergence and initial growth of leucaena (*Leucaena leucocephala* /Lam./ de Wit) seedlings. **Agriculturae Conspectus**

Scientificus, v. 85, n. 1, p. 153–158, 2020. Disponível em: <https://acs.agr.hr/acs/index.php/acs/article/view/1738>. Acesso em: 19 fev. 2025.

SOBIECH, Ł.; GRZANKA, M.; SKRZYPCZAK, G.; IDZIAK, R.; WŁODARCZAK, S.; OCHOWIAK, M. Effect of Adjuvants and pH Adjuster on the Efficacy of Sulcotrione Herbicide. **Agronomy**, v. 10, n. 4, p. 530, 2020. DOI: 10.3390/agronomy10040530. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/10/4/530>. Acesso em: 20 dez. 2025.

ŠOJIĆ, B.; MILOŠEVIĆ, S.; SAVANOVIĆ, D.; ZEKOVIĆ, Z.; TOMOVIĆ, V.; PAVLIĆ, B. Isolation, Bioactive Potential, and Application of Essential Oils and Terpenoid-Rich Extracts as Effective Antioxidant and Antimicrobial Agents in Meat and Meat Products. **Molecules**, v. 28, n. 5, p. 2293, 2023. DOI: 10.3390/molecules28052293. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/5/2293>. Acesso em: 26 dez. 2025.

SOLTYS, D.; KRASUSKA, U.; BOGATEK, R.; GNIAZDOWSKA, A. **Allelochemicals as Bioherbicides: Present and Perspectives**. *Herbicides – Current Research and Case Studies in Use*, 2013. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/44466#>. Acesso em: 17 dez. 2025.

SOUSA, D. P.; DAMASCENO, R. O. S.; AMORATI, R.; ELSHABRAWY, H. A.; DE CASTRO, R. D.; BEZERRA, D. P.; NUNES, V. R. V.; GOMES, R. C.; LIMA, T. C. Essential Oils: Chemistry and Pharmacological Activities. **Biomolecules**, v. 13, n. 7, p. 1144, 18 jul. 2023. DOI: 10.3390/biom13071144. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2218-273X/13/7/1144>. Acesso em: 6 fev. 2026.

SOUZA, J. L. S. D.; GUIMARÃES, V. B. D. S.; CAMPOS, A. D.; LUND, R. G. Antimicrobial potential of pyroligneous extracts – a systematic review and technological prospecting. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 49, p. 128–139, 2018. DOI: 10.1016/j.bjm.2018.07.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1517838218301795>. Acesso em: 25 fev. 2025.

STREIBIG, J.C.; RUDEMO, M.; JENSEN, J.E. Dose-response curves and statistical models. In: STREIBIG, J.C; KUDSK, P. (Ed.) *Herbicide bioassay*. Boca Raton: CRC Press, 1993. p.30-35.

SURESH, G.; PAKDEL, H.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; FLISS, I.; ROY, C. In vitro evaluation of antimicrobial efficacy of pyroligneous acid from softwood mixture. **Biotechnology Research and Innovation**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 47–53, jan. 2019. DOI: 10.1016/j.biori.2019.02.004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452072118301229>. Acesso em: 25 fev. 2025.

THEAPPARAT, Y.; CHANDUMPAL, A.; FAROONGSARNG, D. Physicochemistry and Utilization of Wood Vinegar from Carbonization of Tropical Biomass Waste. In: SUDARSHANA, P.; NAGESWARA-RAO, M.; SONEJI, J. R. (org.). **Tropical Forests - New Edition**. InTech, 1 ago. 2018. DOI: 10.5772/intechopen.77380. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/tropical-forests-new-edition/physicochemistry-and->

utilization-of-wood-vinegar-from-carbonization-of-tropical-biomass-waste. Acesso em: 25 fev. 2025.

TOMAZONI, E. Z.; PAULETTI, G. F.; SCHWAMBACH, J. Atividade antifúngica *in vitro* dos óleos essenciais de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* sobre o fungo patógeno de tomateiro *Alternaria solani* sorauer. **Caderno pedagógico**, v. 11, n. 1, p. 68–77, 2014. Disponível em: <https://ojs.studiespublicacoes.com.br/ojs/index.php/cadped/article/view/1234/1101>. Acesso em: 18 fev. 2025.

TRAVERO, J. T.; MIHARA, M. Effects of Pyroligneous Acid to Growth and Yield of Soybeans (*Glycine max*). **IJERD – International Journal of Environmental and Rural Development (2016) 7-1**, 2016. Disponível em: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/pdf/10.5555/20173084483>. Acesso em: 25 jan. 2025.

TSE-SENG, C.; NASARRUDIN, A. R. M.; MASILAMANY, D.; CHAI, K.; BYUNG, L.; ARIFIN, M. F.; SANG-SUN, L. Effect of surfactant and different spray volumes on the efficacy of acetic acid based natural herbicide for controlling *Imperata cylindrica* and *Sporobolus indicus*. **Plant Omics Journal**, v. 15, n. 1, p. 1–5, 2022. DOI: 10.21475/POJ.15.01.22.p3371. Disponível em: https://www.pomics.com/seng_15_01_2022_1_5.pdf. Acesso em: 3 mar. 2025.

ULUKANLI, Z.; KARABÖRKLÜ, S.; BOZOK, F.; ATES, B.; ERDOGAN, S.; CENET, M.; KARAASLAN, M. G. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. **Chinese Journal of Natural Medicines**, v. 12, n. 12, p. 901–910, dez. 2014. DOI: 10.1016/S1875-5364(14)60133-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875536414601333>. Acesso em: 18 fev. 2025.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Conceitos e aplicações dos adjuvantes**. Embrapa – Trigo. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/852510/1/pdo56.pdf>. Acesso em: 2 jul. 2025.

VAN DER DOOL, H.; KRATZ, P. L. D. J. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, p. 463–471, 1963. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002196730180947X>. Acesso: 06 jan. 2026.

VERESOGLOU, S. D.; BEGUM, N. Dose–response curves: the next frontier in plant ecology. **Trends in Plant Science**, v. 29, n. 9, p. 971–977, set. 2024. DOI: 10.1016/j.tplants.2024.03.018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136013852400089X>. Acesso em: 6 fev. 2026.

WAGNER, L. S.; SEQUIN, C. J.; FOTI, N.; CAMPOS-SOLDINI, M. P. Insecticidal, fungicidal, phytotoxic activity and chemical composition of *Lavandula dentata*

essential oil. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 35, p. 1–6, ago. 2021. DOI: 10.1016/j.bcab.2021.102092. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878818121001882>. Acesso em: 18 mar. 2025.

WESTWOOD, J. H.; CHARUDATTAN, R.; DUKE, S. O.; FENNIMORE, S. A.; MARRONE, P.; SLAUGHTER, D. C.; SWANTON, C.; ZOLLINGER, R. Weed Management in 2050: Perspectives on the Future of Weed Science. **Weed Science**, v. 66, n. 3, p. 275–285, 2018. DOI: 10.1017/wsc.2017.78. Disponível em: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0043174517000789/type/journal_article. Acesso em: 8 ago. 2025.

WIN, P.P.; PARK, H.-H.; KUK, Y.-I. Control efficacy of natural products on broadleaf and grass weeds using various application methods. **Agronomy**, v. 13, n. 9, p. 2262, 2023. DOI: 10.3390/agronomy13092262. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/13/9/2262>. Acesso em: 22 set. 2025.

WINKLER, I.; CARTES, M.; MEJÍA, A. Micellization properties for polyoxyethylene sorbitans in aqueous media. **Fluid Phase Equilibria**, v. 575, p. 113915, 2023. DOI: 10.1016/j.fluid.2023.113915. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381223001954>. Acesso em: 12 set. 2025.

XUAN, T. D.; KHANH, T. D. Chemistry and pharmacology of *Bidens pilosa*: an overview. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 46, n. 2, p. 91–132, 2016. DOI: 10.1007/s40005-016-0231-6. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s40005-016-0231-6>. Acesso em: 2 out. 2025.

YANG, S. X.; SUN, J. Z.; YANG, J.; YUAN, Y.; YANG, Y.; QIN, J. C.; KUANG, Y.; SAMPIETRO, D. A. Herbicidal and fumigant insecticidal potential of essential oil from flowers of *Buddleja alternifolia* Maxim. **Allelopathy Journal**, v. 51, n. 1, p. 113–124, set. 2020. DOI: 10.26651/allelo.j/2020-51-1-1294. Disponível em: <https://www.allelopathyjournal.com/10.26651/2020-51-1-1294>. Acesso em: 6 fev. 2026.

ZABALA-PARDO, D.; LAMEGO, F. P. Biology of the invasive species *Eragrostis plana* in Southern Brazil: What have we learned and how may this help us manage it? **Weed Research**, v. 64, n. 2, p. 107–118, 2024. DOI: 10.1111/wre.12615. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/wre.12615>. Acesso em: 13 out. 2025.

ZEFERINO, I.; LIMA, E. A.; VIEIRA, E. S. N. **Uso do extrato pirolenhoso como adjuvante de herbicida**. Comunicado Técnico 429 – Embrapa. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1104249/uso-do-extrato-pirolenhoso-como-adjuvante-de-herbicida>. Acesso em: 24 fev. 2025.

ZHANG, Q.-W.; LIN, L.-G.; YE, W.-C. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. **Chinese Medicine**, v. 13, n. 1, p. 20, 2018. DOI: 10.1186/s13020-018-0177-x. Disponível em: <https://cmjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13020-018-0177-x>. Acesso em: 20 fev. 2025.

ZHOU, W.; LI, M.; ACHAL, V. A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. **Emerging Contaminants**, v. 11, n. 1, p. 100410, 2025. DOI: 10.1016/j.emcon.2024.100410. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405665024001112>. Acesso em: 14 fev. 2025.

ZOU, Y.; TANG, W.; LI, B. Exploring natural product biosynthesis in plants with mass spectrometry imaging. **Trends in Plant Science**, v. 30, n. 1, p. 69–84, 2025. DOI: 10.1016/j.tplants.2024.08.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1360138524002310>. Acesso em: 5 abr. 2025.