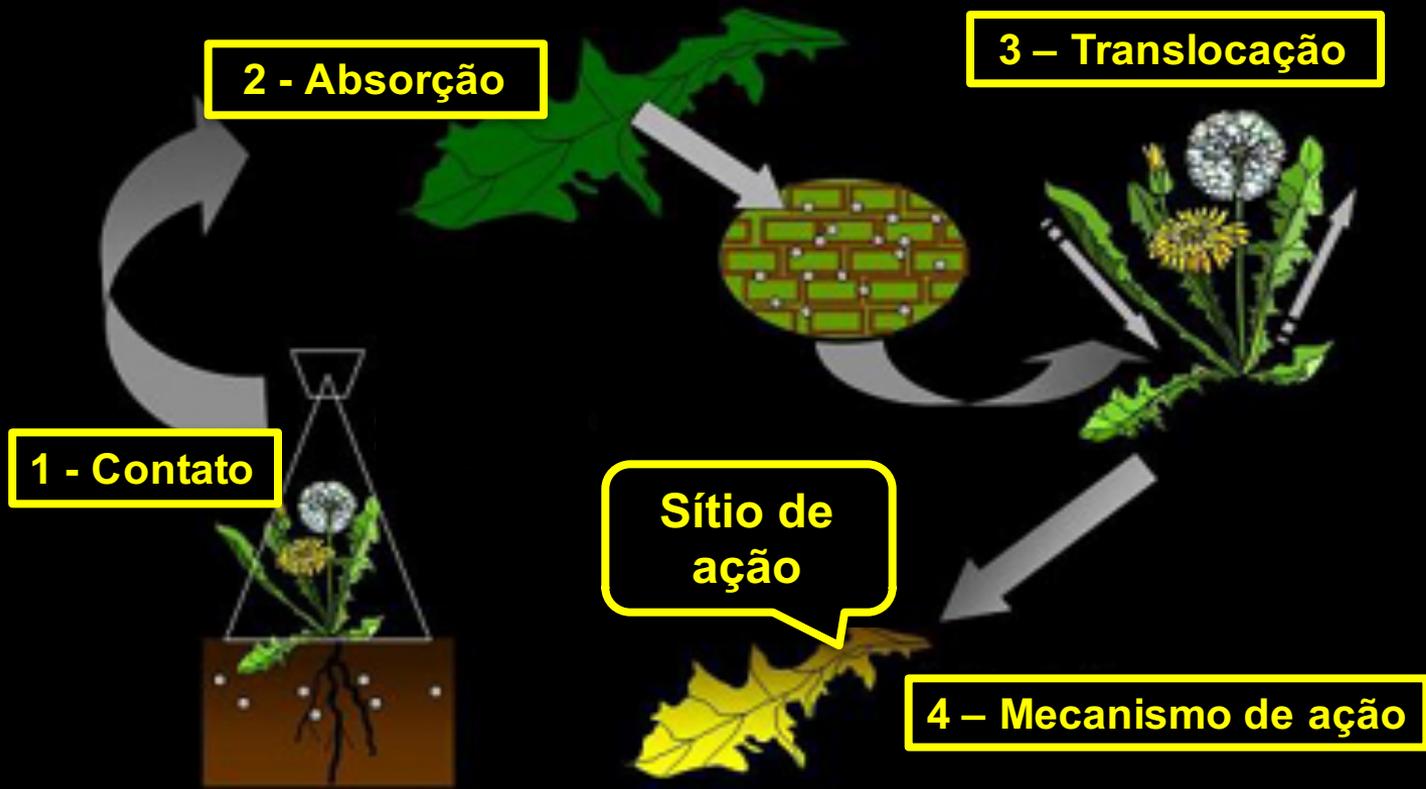


# Etapas do Modo de ação dos herbicidas



Pedro Jacob Christoffoleti - ESALQ - USP  
Marcelo Nicolai - Agrocon

pjchrist@usp.br

27/02/16

## Comportamento dos herbicidas nas plantas

# Material de estudo

<http://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule=1056648673>

Plant & Soil Sciences eLibrary<sup>PRO</sup>  Search  



Crop Production & Natural Resource Management | Plant Breeding | Plant Physiology | Genetics | Miscellaneous | More

Animations/Video | Lessons | Glossary List | Question Files   

## Lesson Outline

- Foliar Absorption and Phloem Translocation Overview and Objectives
- Foliar Absorption of Herbicides
- Influence of Adjuvants on Absorption of Foliar-Applied Herbicides
- Environmental Conditions Can Affect Foliar Absorption
- Herbicide Performance Under Cool/Moist vs Hot/Dry Conditions
- Alleviating Environmental Impacts on Herbicide Performance.
- Translocation of Foliar-Applied Herbicides
- Herbicide Characteristics

[\(Take Passel Quiz\)](#) [next topic](#) ↻

## Foliar Absorption and Phloem Translocation

**Rate Me**  
☆☆☆☆☆

*Herbicides must be absorbed into plants in order to be effective. Herbicide absorption can occur through leaves, roots or both. The process by which herbicides kill weeds, called mode of action, requires herbicide absorption and may also require herbicide movement or translocation within the plant. Translocation means that the herbicide moves from the site of absorption to some other plant part. Foliar applied herbicides that have the necessary characteristics to move in the phloem will translocate to areas of the plant that are actively growing; however, not all foliar-applied herbicides move from the leaves that intercepted the spray solution. Herbicides that are absorbed but not translocated are called contact herbicides, while herbicides that translocate to shoot or root meristems are called systemic herbicides. Absorption and translocation of xylem mobile herbicides will be discussed in another lesson.*

### Foliar Absorption and Phloem Translocation Overview and Objectives

**Dr. Scott J. Nissen**  
Department of Bioagricultural Sciences and Pest Management  
Colorado State University, Ft. Collins, CO

**Dr. Tracy M. Sterling**  
Department of Entomology, Plant Pathology and Weed Science  
New Mexico State University, Las Cruces, NM

**Dr. Deana Namuth**

**Interceptação pela superfície da folha**

**Retenção pela superfície da folha**

**Passagem pela cutícula**

**Rota aquosa (pectinas)  
(subst. Polares solúveis  
em água)**

**Rota lipoidal (cutina e ceras)  
(subst. apolares insolúveis  
em água)**

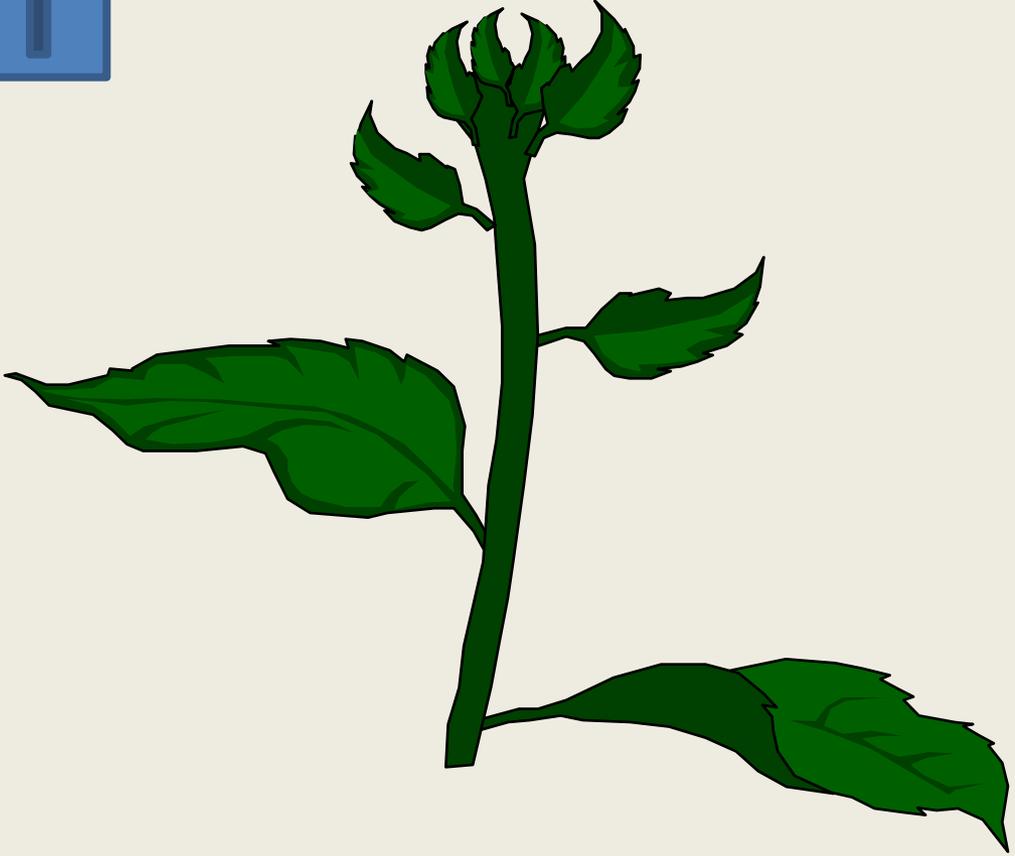
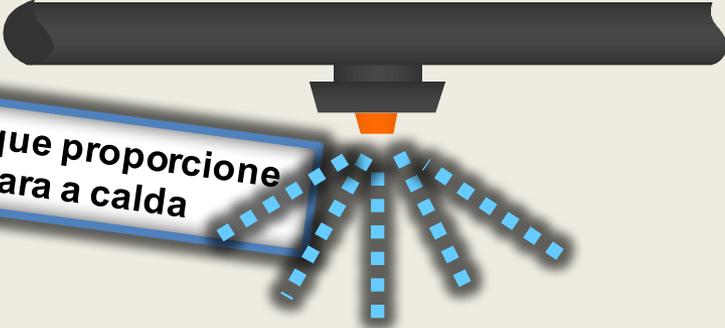
**Paredes celulares (apoplasto)**

**Plasmalema (membrana celular)**

**Protoplasto (simplasto)**

**Floema (translocação)**

Formulação (**surfactante**) que proporcione equilíbrio adequado para a calda



Formulação (**surfactante**) que proporcione equilíbrio adequado para a calda



Deriva da pulverização

Evitar **gotículas pequenas** que são facilmente carregadas pelo vento

Formulação (**surfactante**) que proporcione equilíbrio adequado para a calda

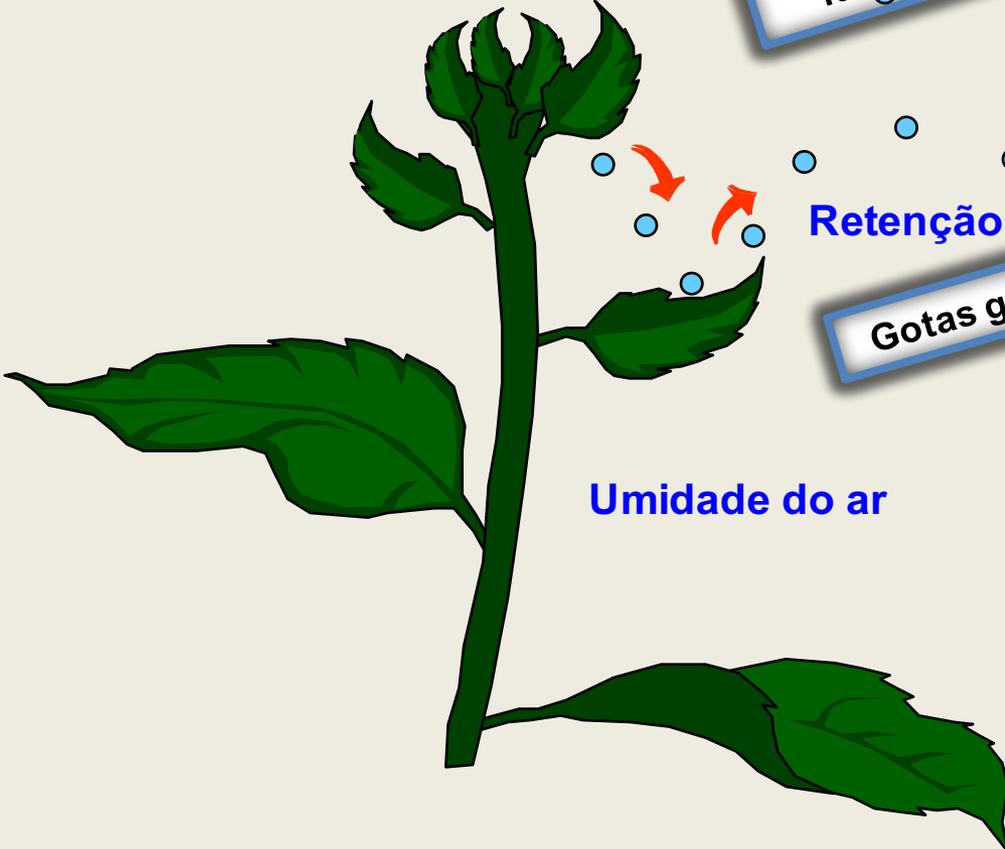
Deriva da pulverização

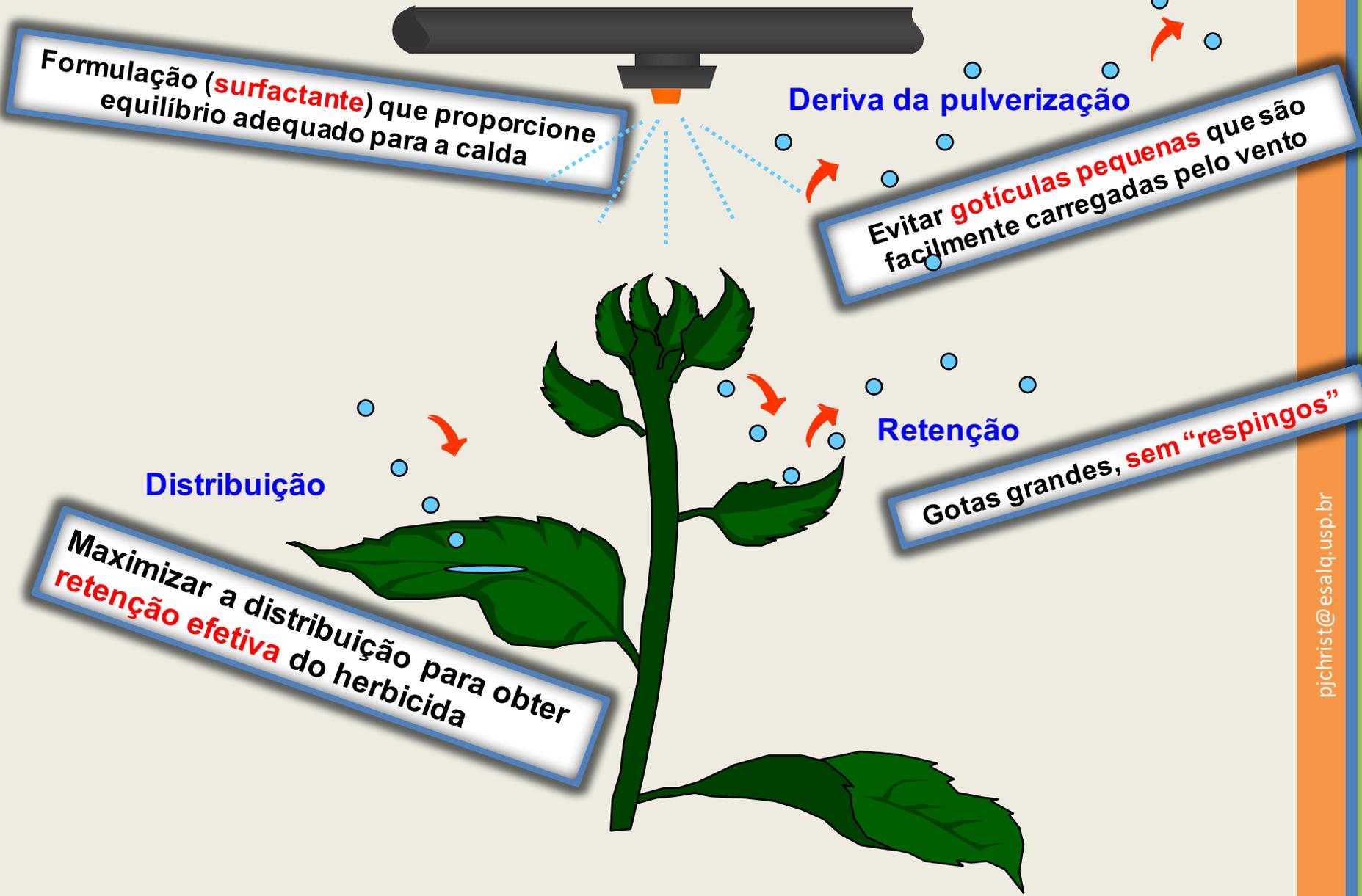
Evitar **gotículas pequenas** que são facilmente carregadas pelo vento

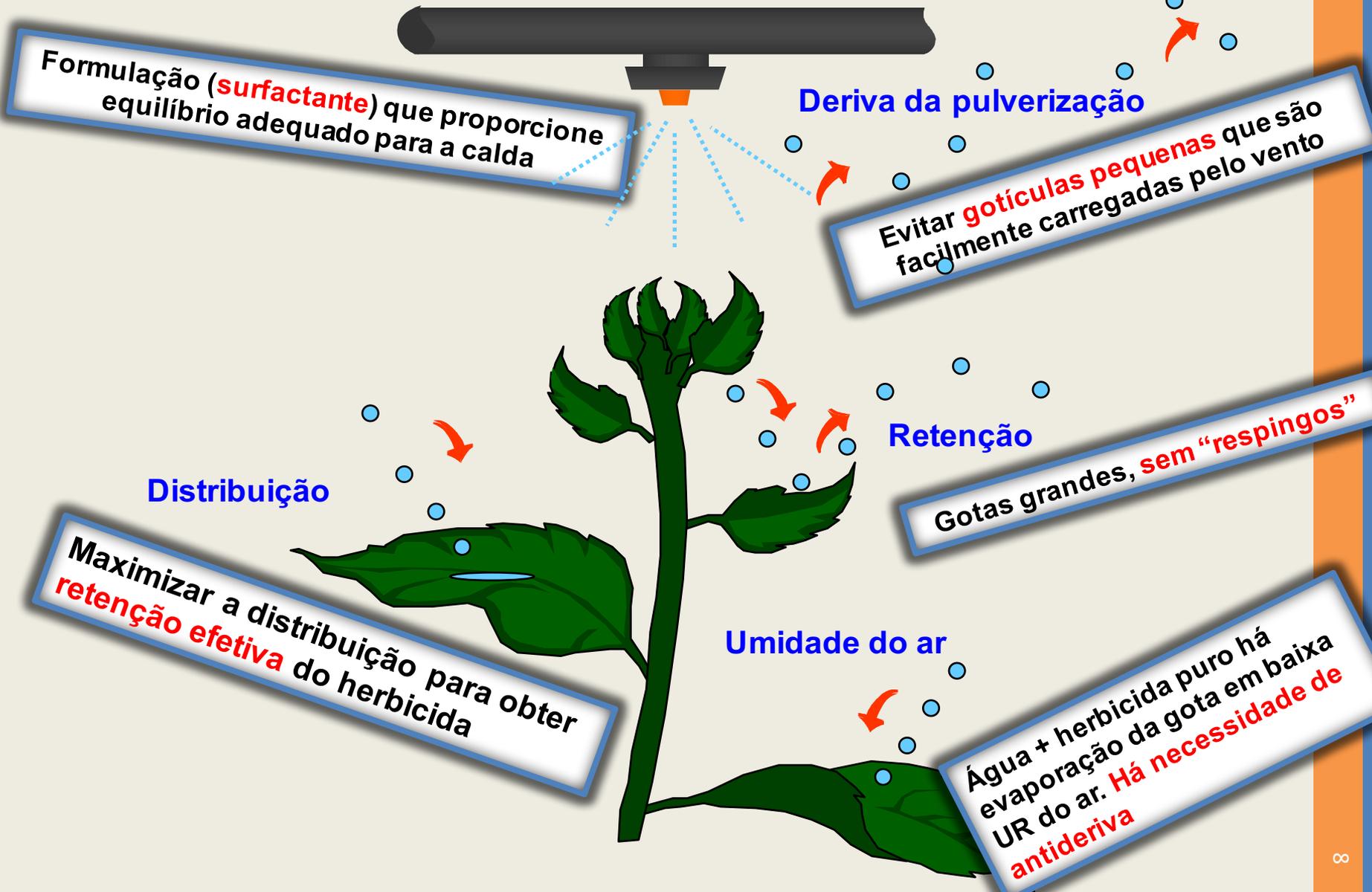
Retenção

Gotas grandes, **sem "respingos"**

Umidade do ar







# Lei da difusão de FICK

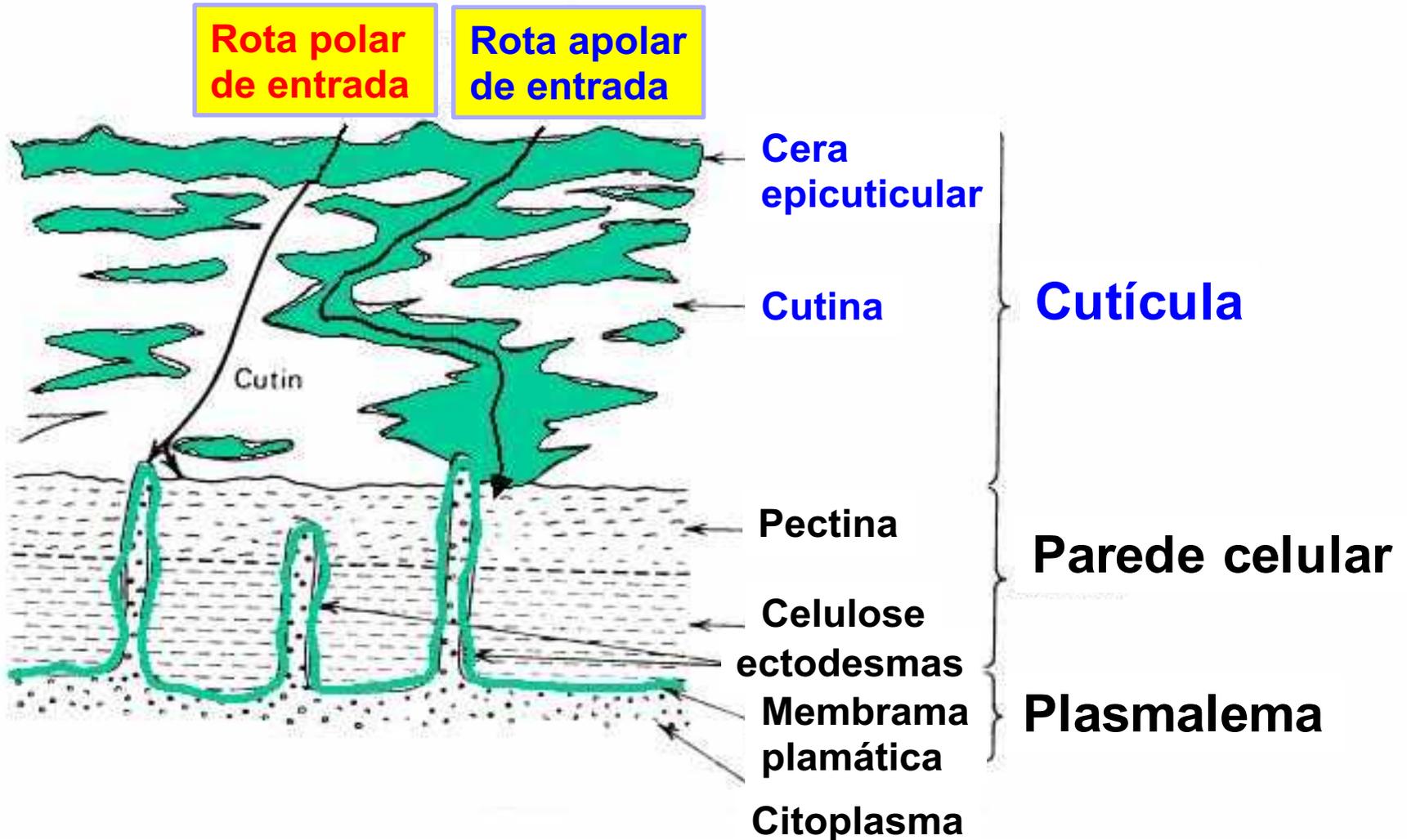
- Em teoria, o que determina a absorção?

$$F = \frac{(Temp.)(Coeficiente\ de\ partição)}{(tamanho)(espessura)(extenssão\ do\ caminho)} (C_o - C_i)$$

(C<sub>o</sub> = concentração externa e C<sub>i</sub> = concentração interna)

- Que fatores são mais prováveis para **AUMENTAR** a absorção do herbicida
- Que fatores são mais prováveis para **DIMINUIR** a absorção do herbicida?

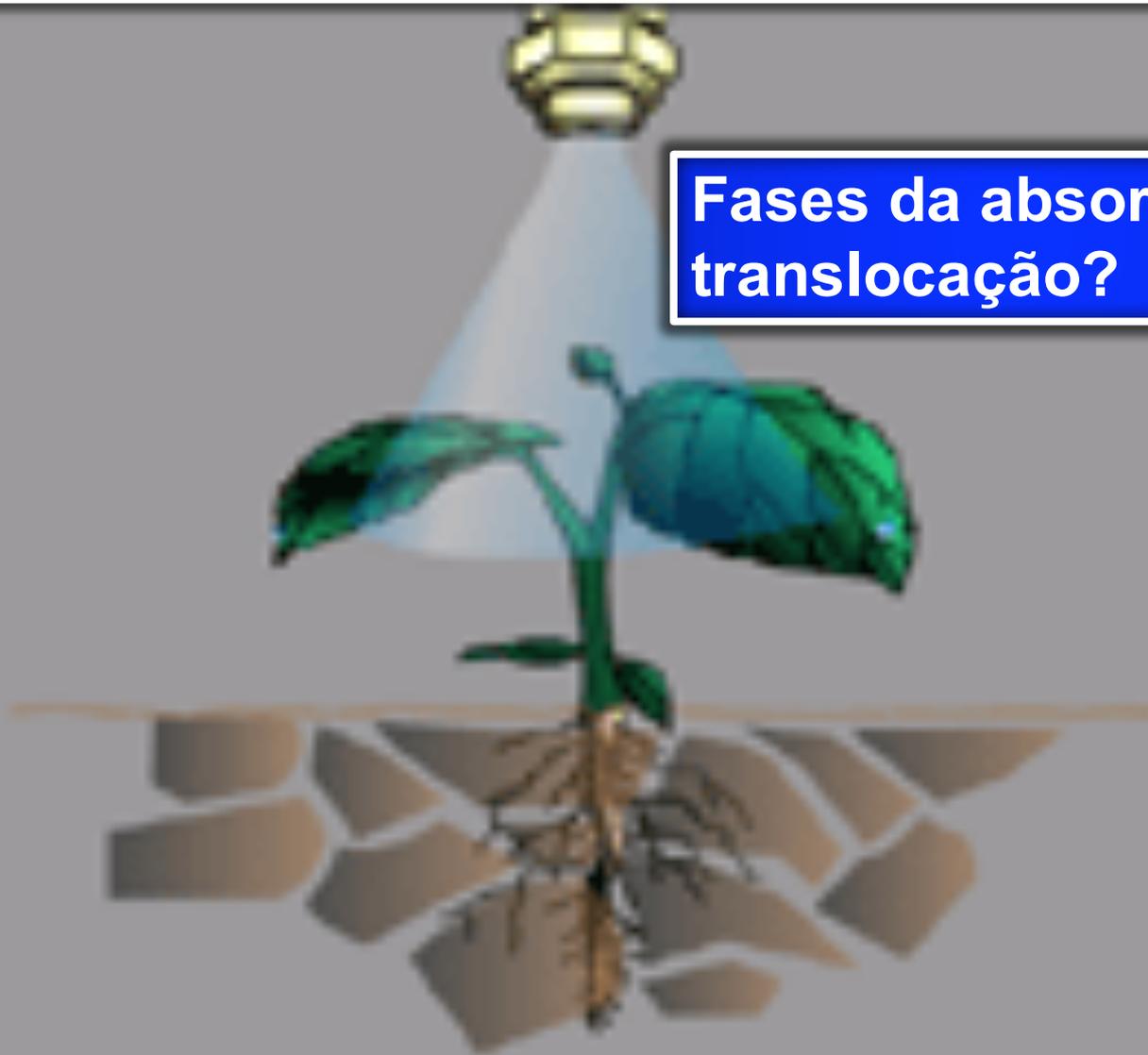
**Rotas de absorção da superfície da folha até o citoplasma**  
(Ashton & Crafts, 1981)



Áreas verdes representam as regiões lipofílicas: cera epicuticular, e membrana celular

# Absorção e translocação de herbicidas foliares

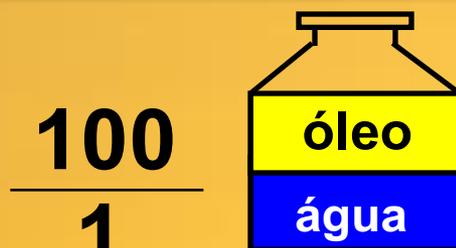
Fases da absorção e translocação?



# Importância do Kow

## Coeficiente de distribuição entre octanol e água (Kow)

**Kow = 100**



Herbicida oleoso (lipofílico)  
“amigo do óleo”

- ✓ Alta adsorvidade à M.O.S. (interações hidrofóbicas)
- ✓ Facilidade de penetração na folha pela porção lipofílica

**Kow = 0,01**



Herbicida aquoso (hidrofílico)  
“amigo da água”

- ✓ Baixa adsorvidade à M.O.S. (alta solubilidade em água)
- ✓ Facilidade de penetração na folha pela porção hidrofílica

## Gradiente de concentração (Co-Ci)

- A absorção aumenta com a maior concentração da gota
- Com o secamento da gota a absorção pode:
  - Aumentar?
  - Diminuir?
  - Permanecer a mesma?
- O que acontece se o herbicida forma cristal?
- Como o gradiente pode ser mantido?



# FATORES QUE AFETAM A ABSORÇÃO FOLIAR DE HERBICIDAS

**A. TAMANHO DA GOTA E ORIENTAÇÃO DA FOLHA**

**B. TENSÃO SUPERFICIAL DAS GOTAS DA CALDA**

Forças de coesão vs. adesão

**C. CARACTERÍSTICAS DA SUPERFÍCIE FOLIAR**

*Lisa ou rugosa*

*Pilosidade na superfície foliar*

*Umidade na superfície foliar*

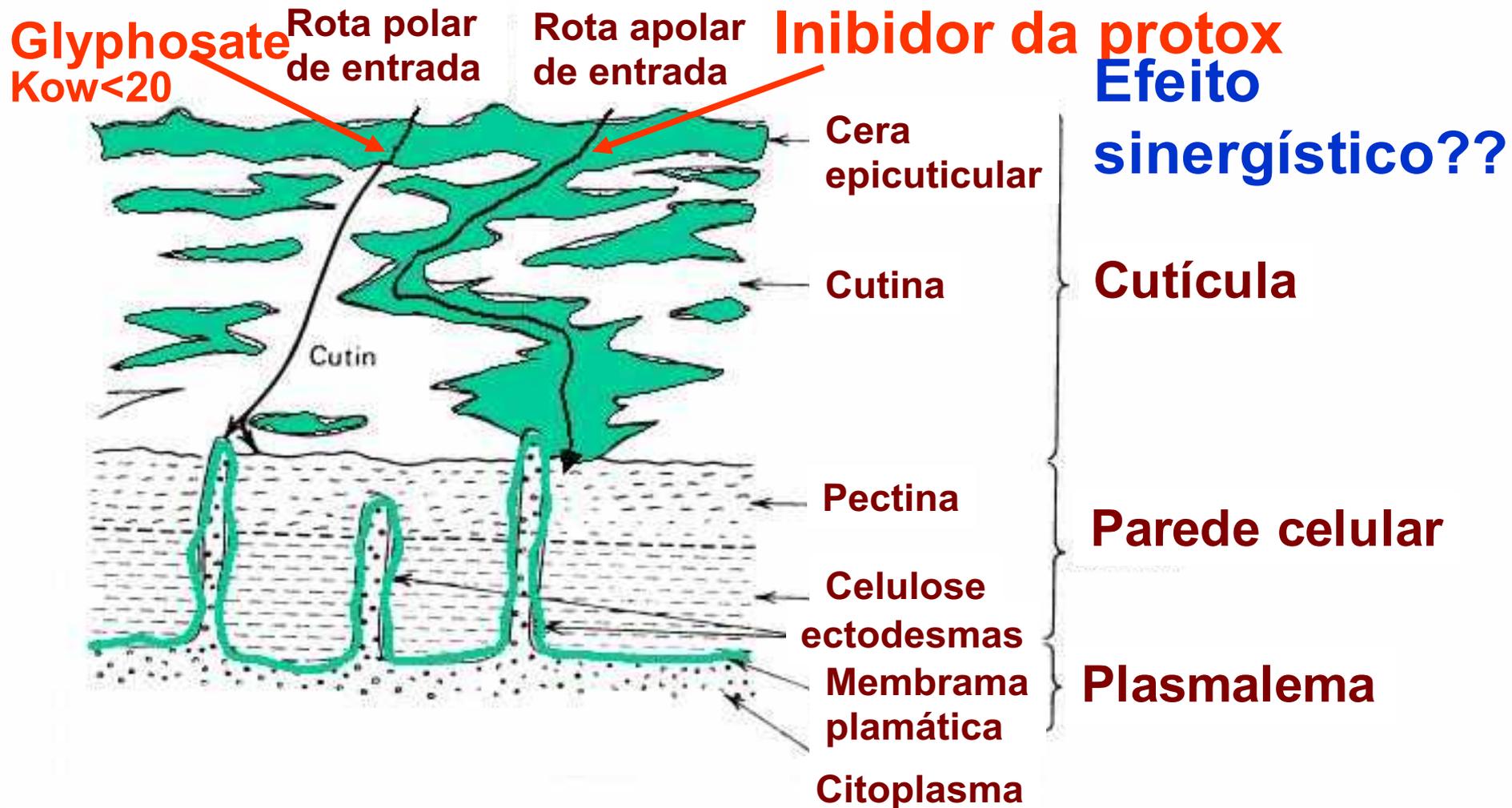
**D. TEMPO ENTRE A APLICAÇÃO E A PRIMEIRA CHUVA**

**E. FOTODECOMPOSIÇÃO**

**F. VOLATILIZAÇÃO DURANTE A APLICAÇÃO**

**G. DERIVA**

# Rotas de absorção da superfície da folha até o citoplasma (Ashton & Crafts, 1981)



Áreas verdes representam as regiões lipofílicas: cera epicuticular, e membrana celular

# Kow e a solubilidade em água do herbicida

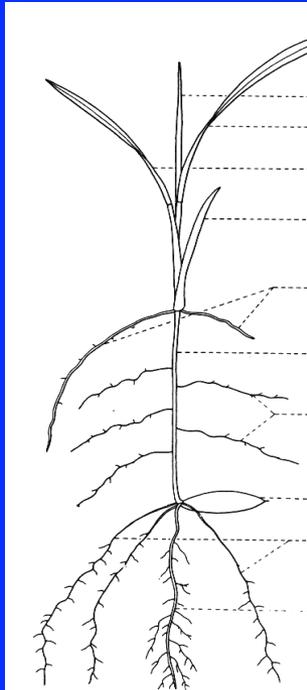
Kow	Log Kow	Característica	Solubilidade em água
<1	<0	Hidrofílico	<b>alta</b> ↓ <b>baixa</b>
1 a 10	0 - 1	Medianamente lipofílico	
10 a 100	1 - 2	Lipofílico	
100 a 1000	2 - 3	Muito lipofílico	
> 1000	>3	Extremamente lipofílico	

# Translocação dos herbicidas

# Translocação pelo Floema e pelo Xilema

- **Translocação pelo floema (*Simplástica*)**
  - Movimento de açúcares para áreas de alta atividade metabólica
  - Gradientes de concentração, processo de carregamento e descarregamento
  - Células vivas com membranas intactas
- **Transporte pelo xilema (*apoplástica*)**
  - Movimento de água através de áreas de alta transpiração
  - Células não vivas sem membranas intactas

- Fluxo de transpiração da planta (teoria da tensão-coesão)



-16,5 atm

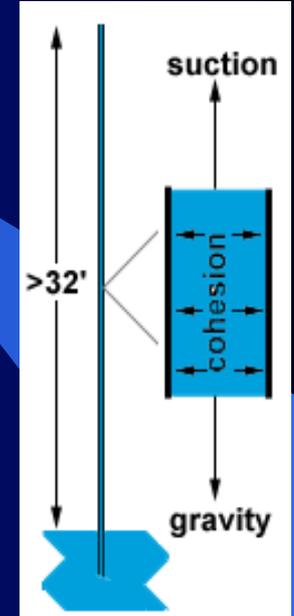
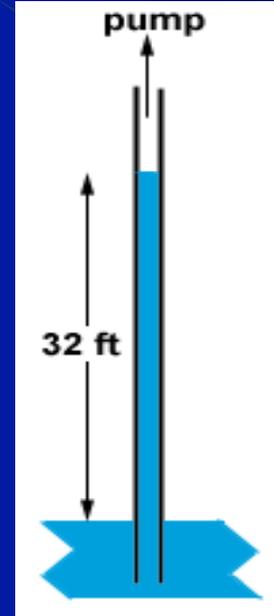
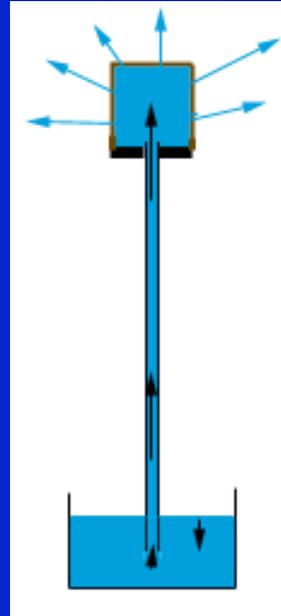
-9,5 atm

-4 atm

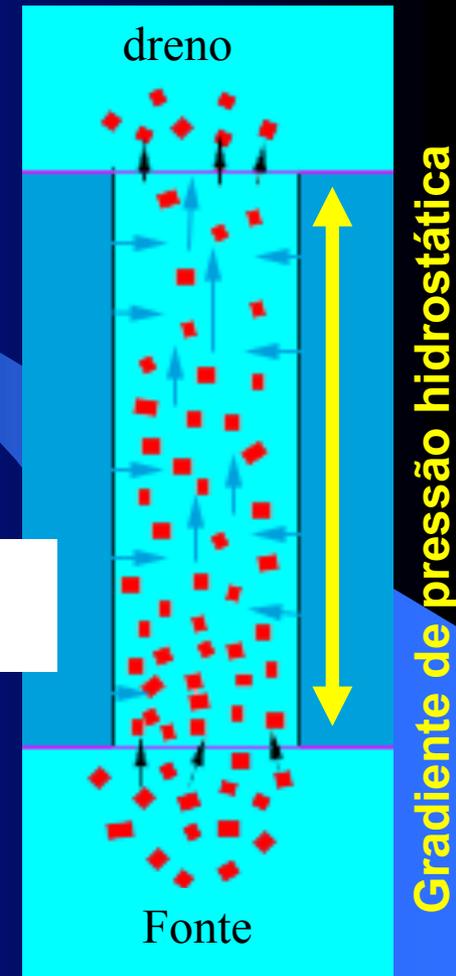
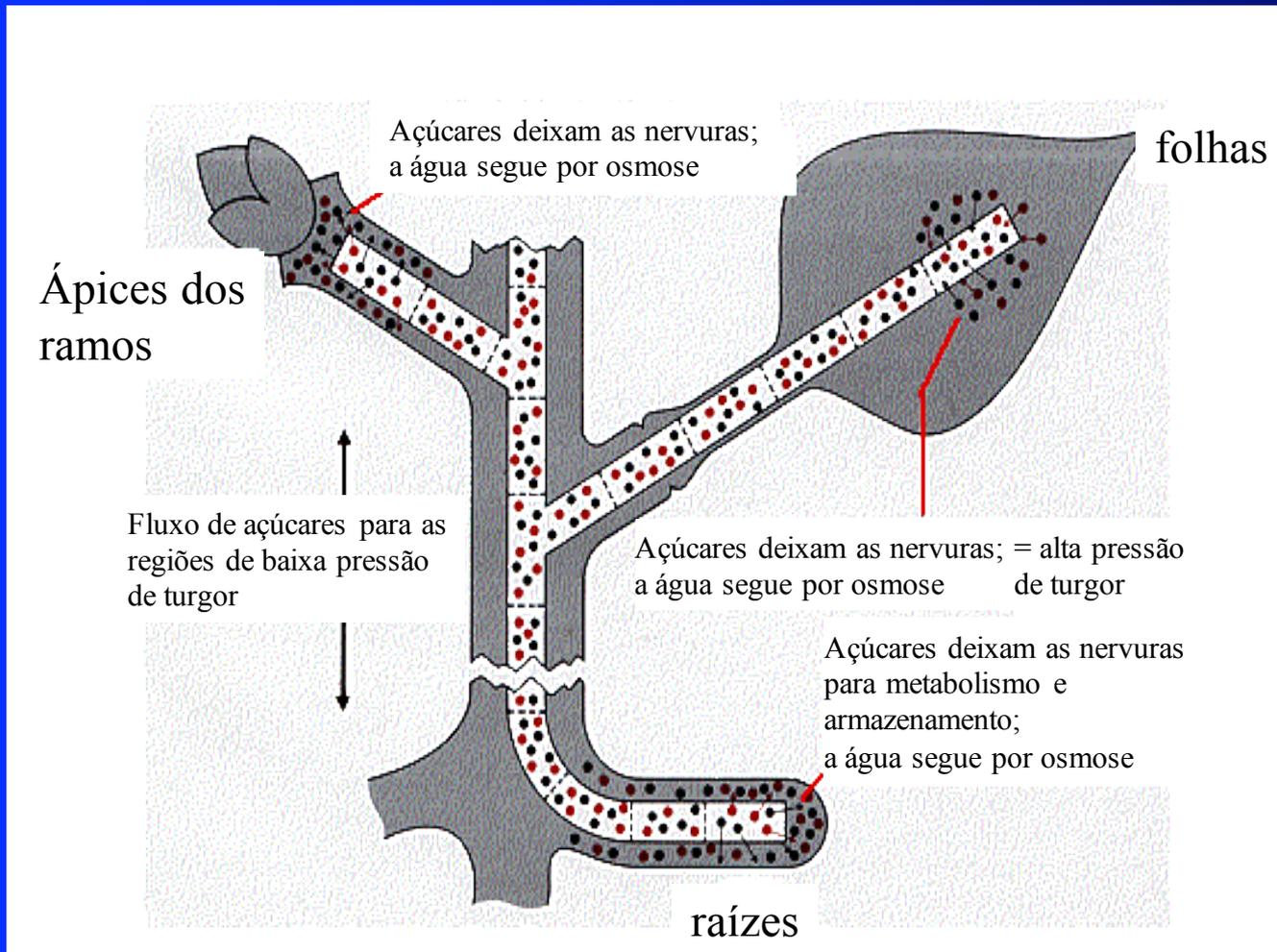
-2 atm

-0,1 atm

Potencial hídrico



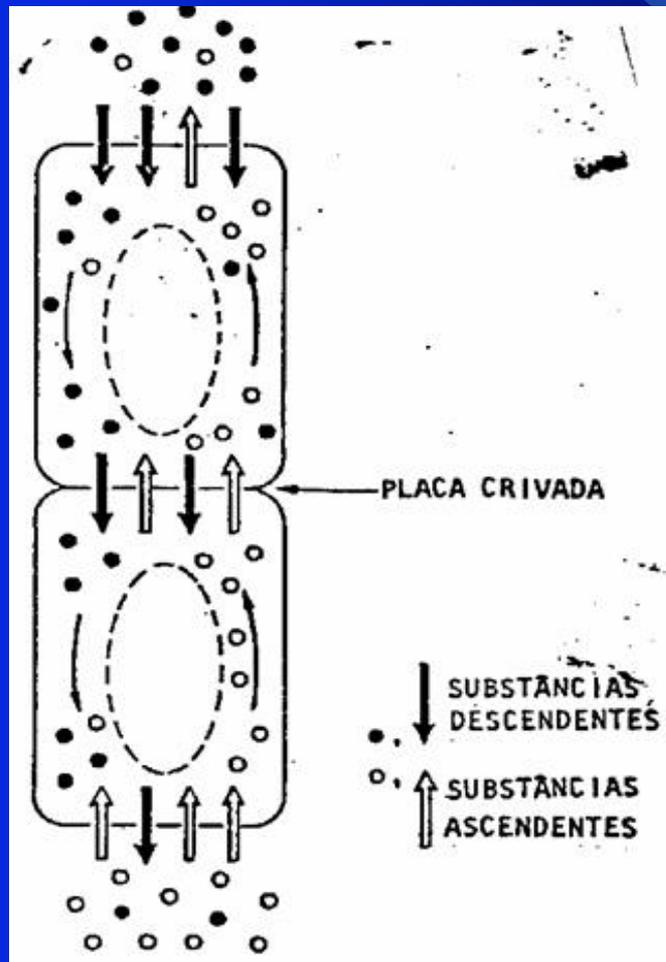
# a. Teoria do fluxo de pressão



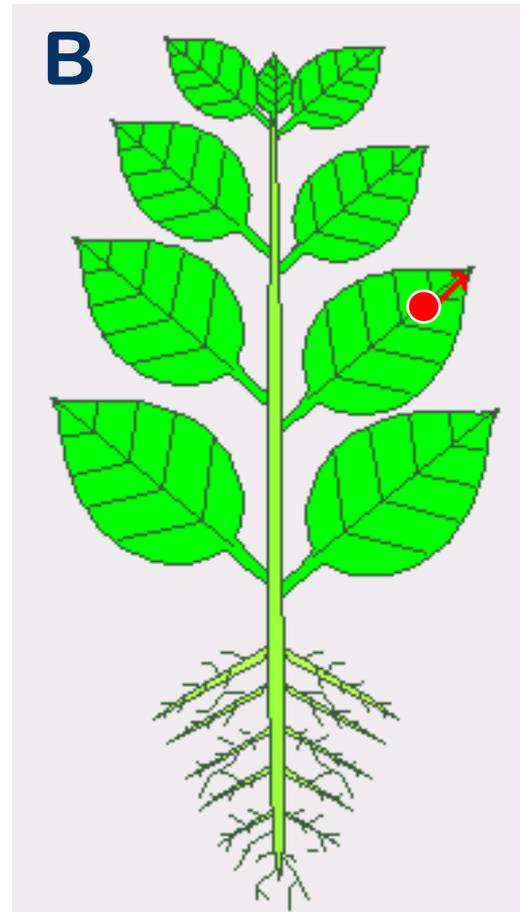
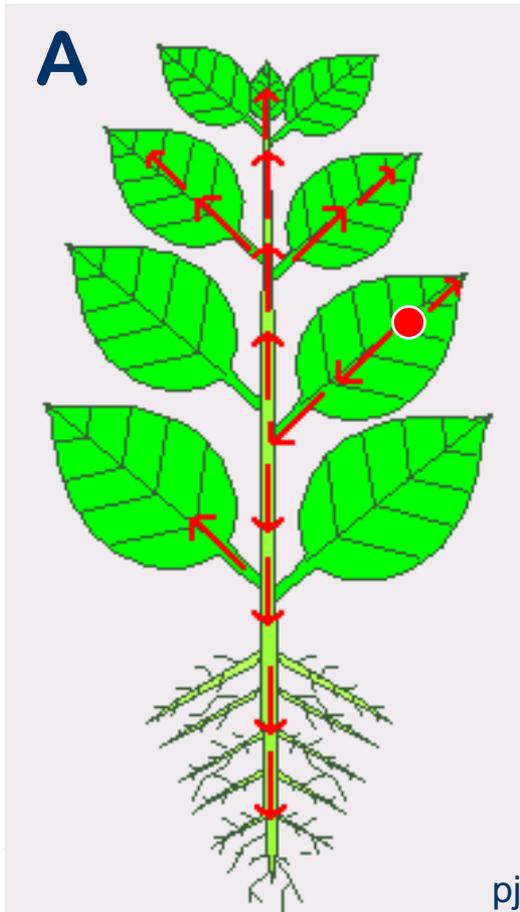
Fatores que afetam a translocação simplástica: fotossíntese e transporte de açúcares.

## b. Teoria da corrente citoplasmática

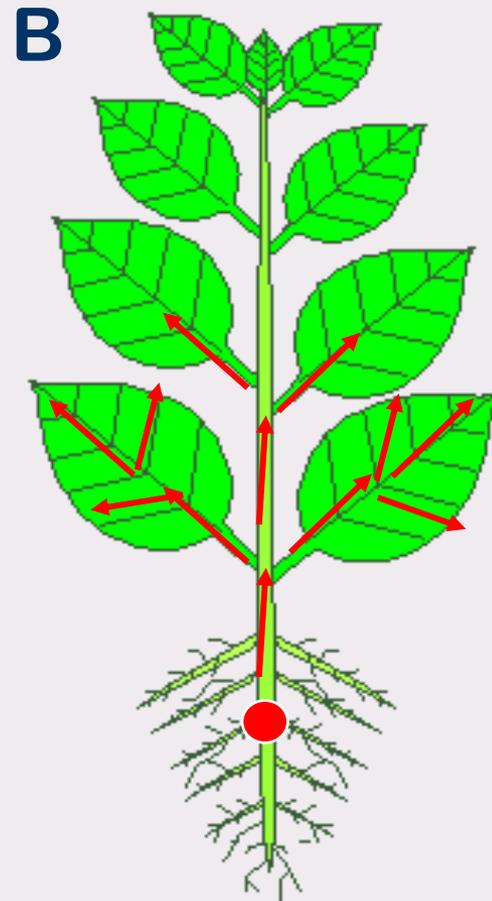
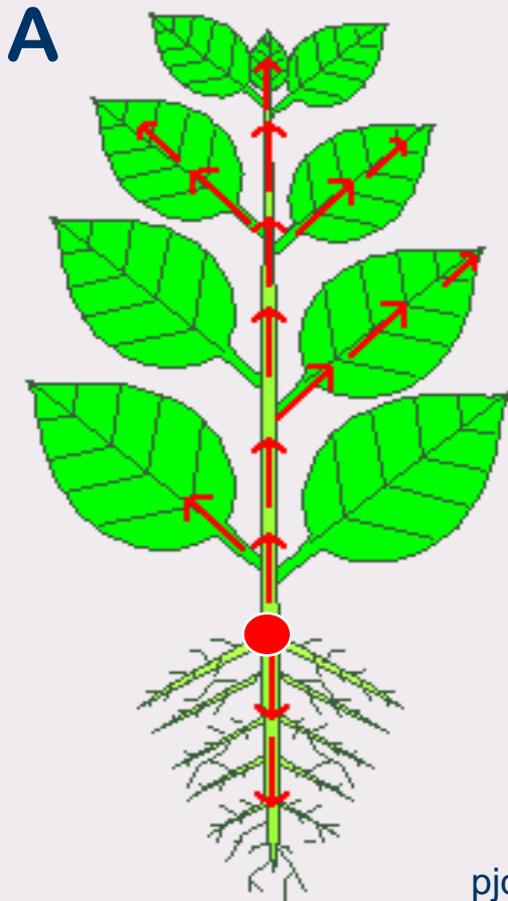
- Movimentação de substâncias por um gradiente de difusão
- Processo de ciclose celular



# Translocação dos herbicidas pós-emergentes



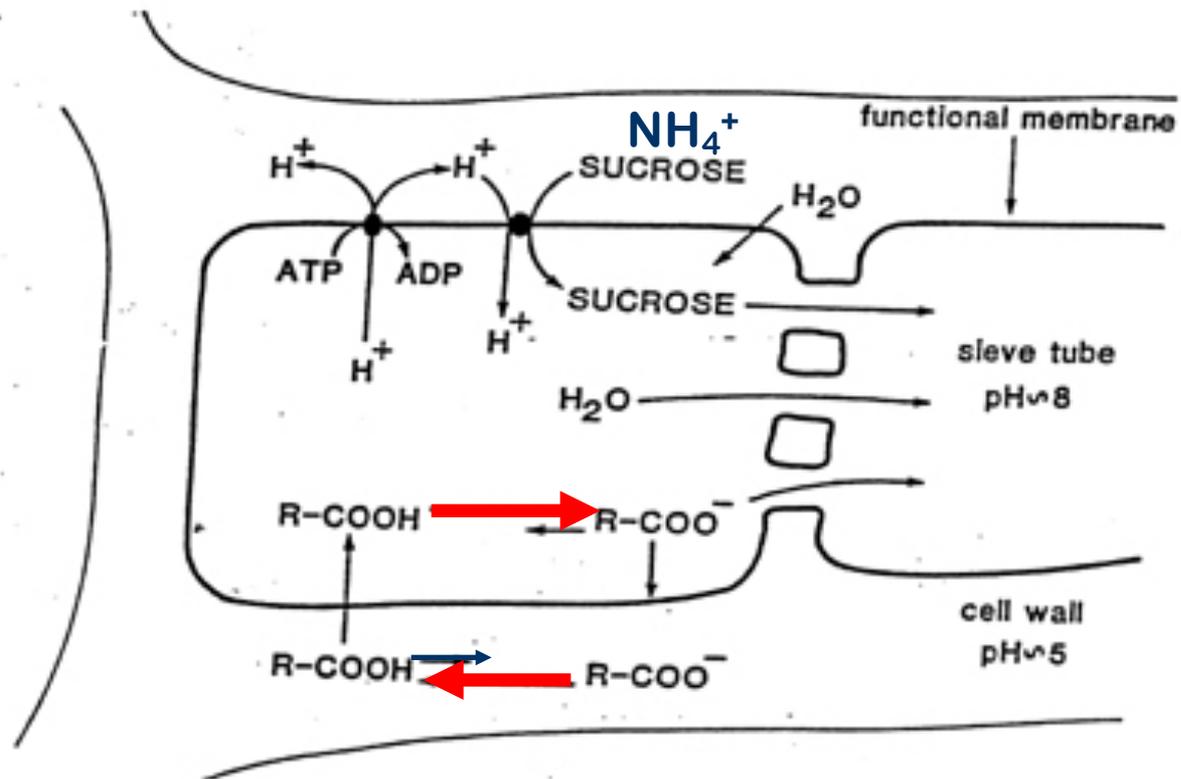
# Translocação dos herbicidas pré e ppi



# Transporte dos herbicidas pelo floema

- **TEORIA DOS ÁCIDOS FRACOS** – desenvolvida para explicar o movimento dos ácidos fracos, como o 2,4-D, com grupamentos COOH
  - Gradiente de pH existe entre o interior dos elementos do tubo do floema e o apoplasto externo
  - O ácido fraco é protonado externamente
  - A molécula neutral pode penetrar com facilidade pela membrana
  - Dentro da célula a molécula se torna negativamente carregada e não consegue sair

# Mobilidade no floema dos herbicidas ácidos fracos



# Evidências da teoria dos ácidos fracos

- Muitos compostos com mobilidade pelo floema são ácidos fracos
- A absorção do herbicida é dependente do pH, com maior absorção de ácidos fracos a pH mais ácido
- Adicionar um grupo COOH na Atrazina torna a mais móvel no floema

## Evidências contra a teoria dos ácidos fracos

- Alguns herbicidas são moveis pelo floema e não são ácidos fracos (amitrole, asulam)
- Glyphosate, que tem um grupo COOH, é carregado na célula independente do pH, mas não é acumulado contra um gradiente de concentração
- Glyphosate é um caso especial, ele é carregado para dentro da célula devido a um carregador específico de fósforo

# Teoria da permeabilidade intermediária

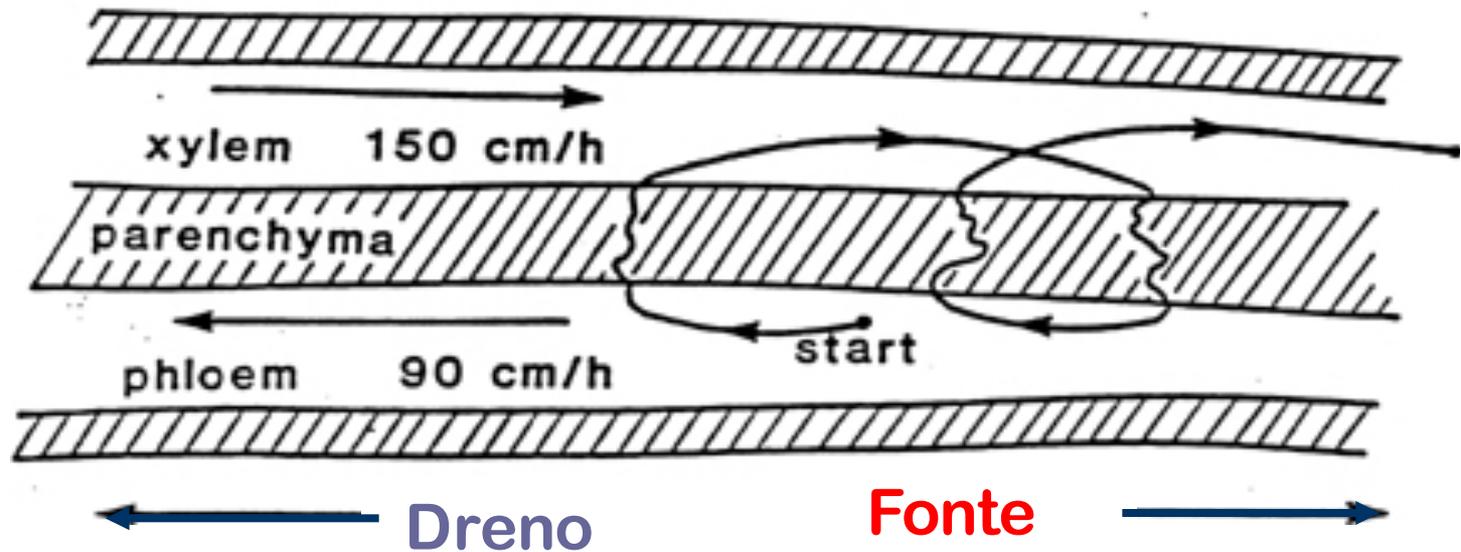
- A mobilidade no floema é controlada pelo coeficiente de permeabilidade do composto
- Um composto é permeável suficiente para entrar no floema e será transportado
- A distância de transporte depende da permeabilidade do composto

# Teoria da permeabilidade intermediária

- **Compostos altamente permeáveis serão continuamente reequilibrado com o apoplasto**
- **Baixa permeabilidade significa baixo movimento e baixo equilíbrio e pequena movimentação no floema**
- **Entre estes dois extremos estão os compostos que têm permeabilidade intermediária**

Pergunta: O herbicida tem a mesma velocidade de deslocamento no xilema e floema, onde eles se acumulam?

## Feixe vascular



# Teoria da permeabilidade intermediária

- A permeabilidade ótima: um composto entra no floema e uma taxa razoável, permanece o floema pelo tempo suficiente para ser translocado a uma distância razoável
- Compostos com  $\log K_{ow}$  entre -1 e 1 geralmente estão na faixa intermediária de permeabilidade

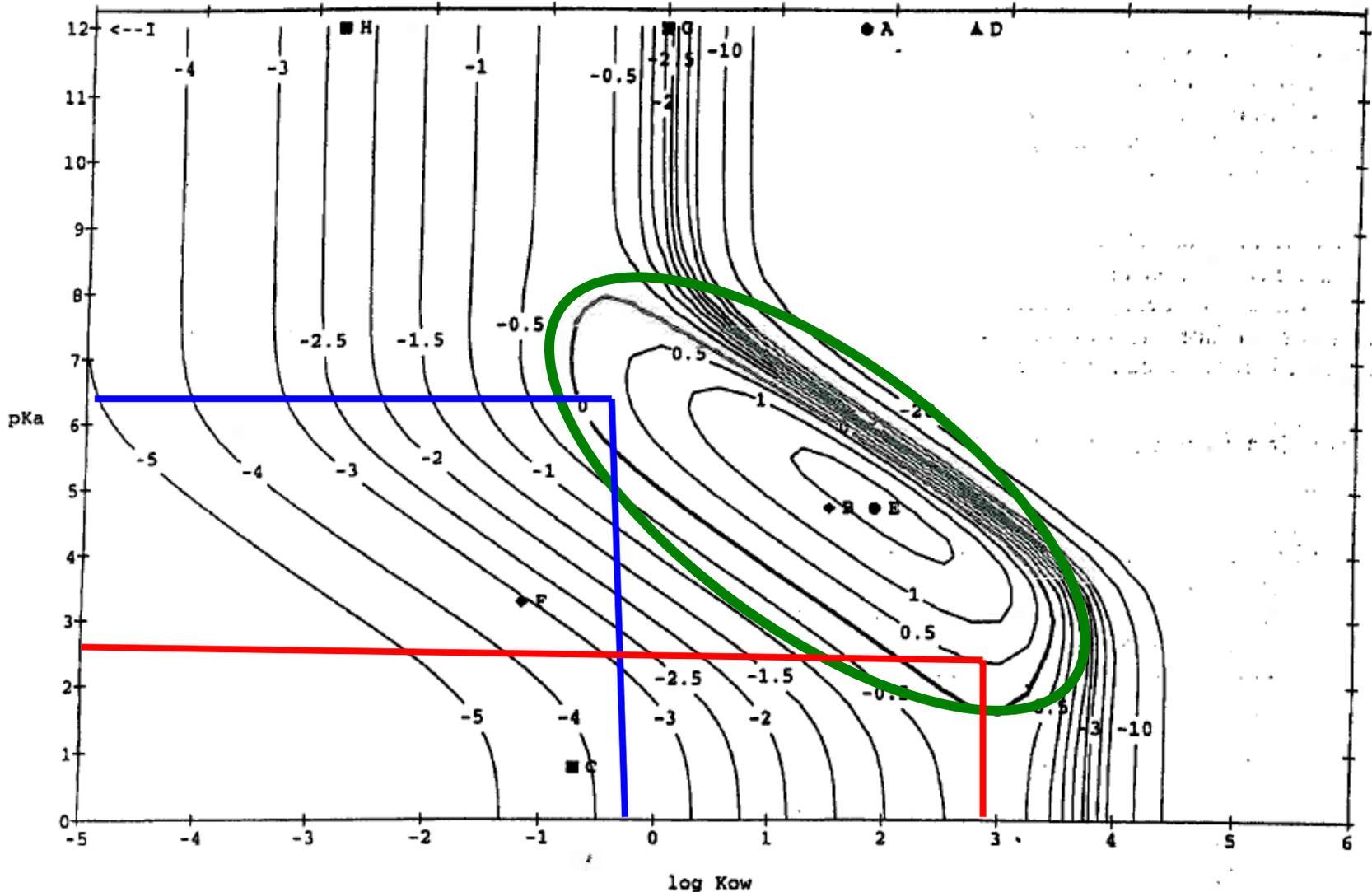
# Unificação da teoria para transporte pelo floema

- Proposta por Kleier (1988, Plant Physiol. 86:803-810).
- Modelo indica alguns pontos importantes:
  - Não acídica, altamente permeável (alto log  $K_{ow}$ ) compostos representam candidatos de baixa probabilidade para transporte pelo floema
  - Estes compostos são chamados de pseudoapoplásticos
  - Adicionando uma funcionalidade ácida para reduzir a permeabilidade incrementa a absorção

# Unificação da teoria para transporte pelo floema

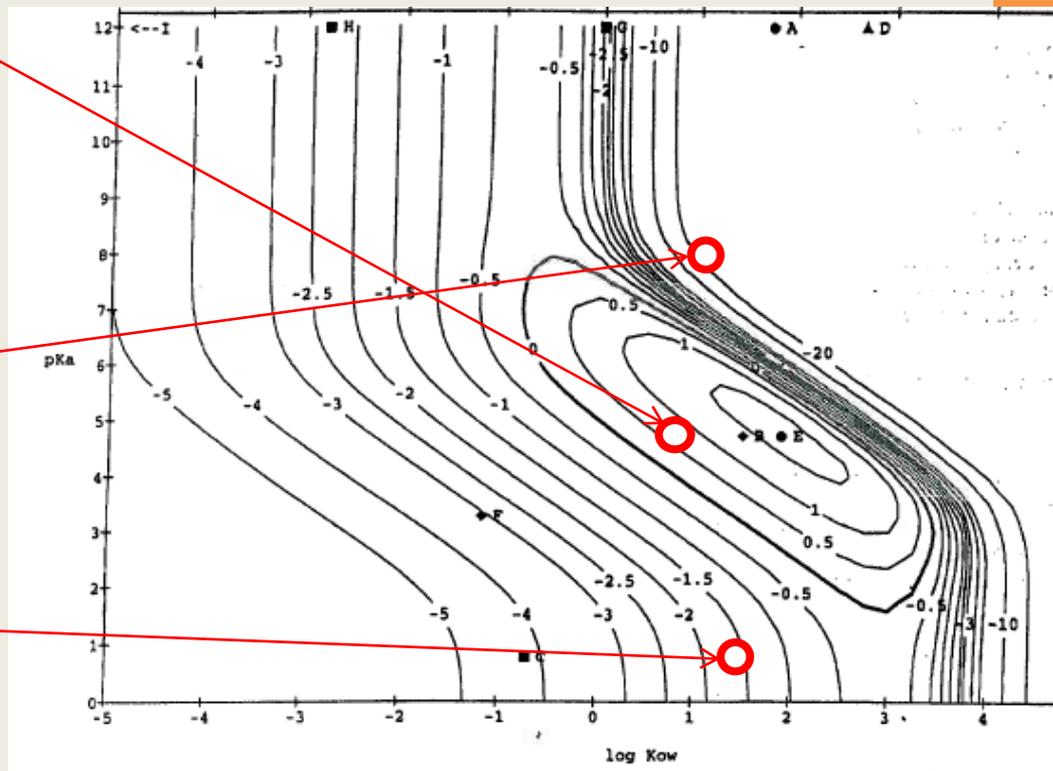
- Teoria do ácido fraco e permeabilidade intermediária da membrana são incorporadas em um único modelo:
  - O modelo inclui um fator de armadilha ácida na presença de um pH diferencial
  - A armadilha ácida incrementa a mobilidade dos herbicidas ácidos fracos, mas o maior incremento é devido a redução na permeabilidade

# Combinação do pKa e Log Kow para mobilidade máxima no floema



# Características físico-químicas de alguns herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar

Herbicidas	Log K <sub>ow</sub>	pKa
Imazapic	0,01	3,9
Hexazinone	1,05	2,2
Amicarbazone	1,20	0,0
Imazapyr	1,30	1,9
Tebuthiuron	2,83	NI
Sulfentrazone	1,48	6,56
Clomazone	2,54	NI
Isoxaflutole	2,32	4,3
DKN	2,50	1,1
Metribuzin	1,58	1,0
Ametryne	2,63	4,1
Diuron	2,77	NI
Oxyfluorfen	4,47	NI
Pendimethalin	5,18	NI



# Translocação no xilema

- Para produtos não ionizáveis, há necessidade de um  $\log K_{ow}$  entre 1 e 3 para ter movimentação para a parte aérea
- Em um  $\log K_{ow} > 3$ , o defensivo particionará nas membranas e em outras substâncias sólidas nas raízes; compostos lipofílicos nas raízes, em alta concentração, mas **NÃO TRANSLOCAM**

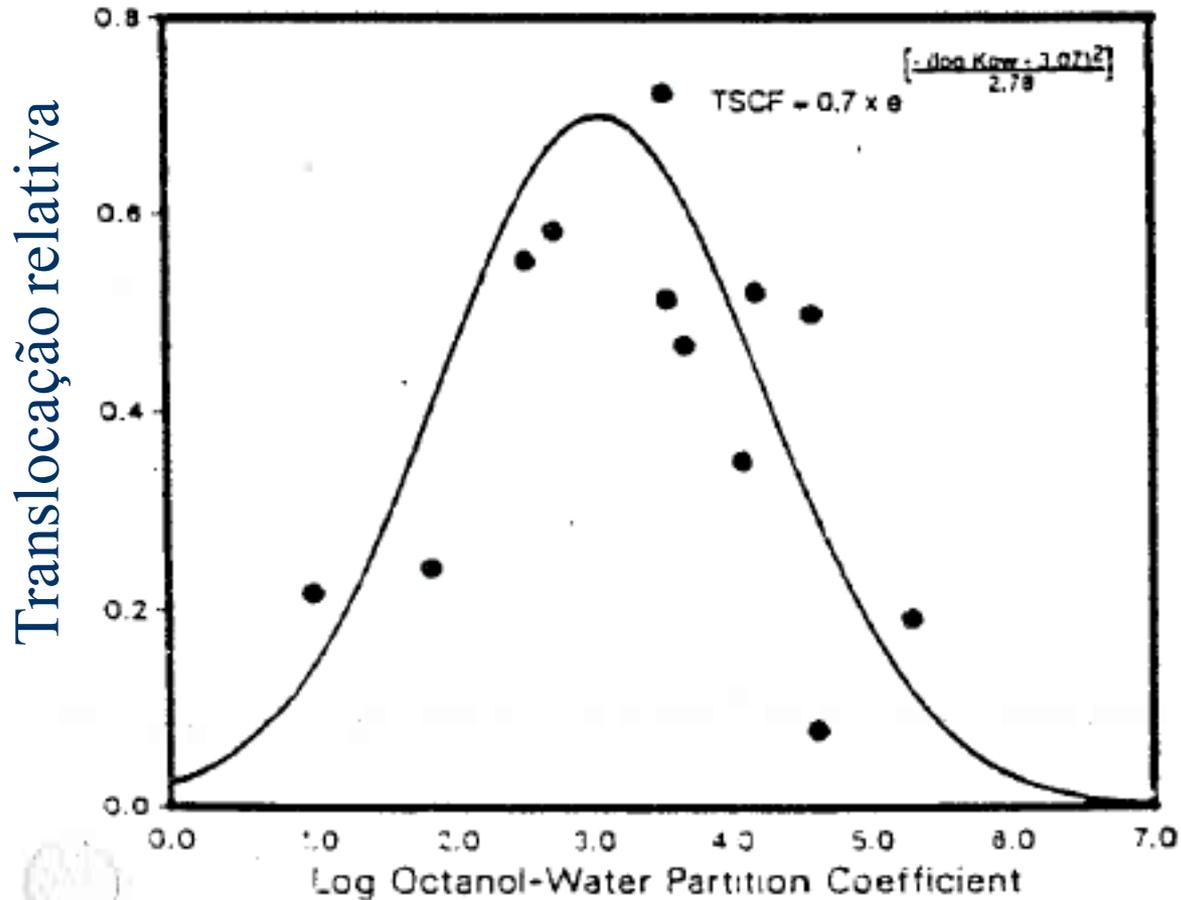
# Translocação no xilema

- Grupos funcionais ácidos fracos podem ajudar os herbicidas aplicados ao solo atravessarem através das estrias de caspary. Como?
- O movimento para a parte aérea depende do Log Kow

# Translocação no xilema

- **Sob condições de campo**
  - A concentração do pesticida flutuará
  - As raízes crescem para novas regiões do perfil do solo
  - A absorção de água e químicos muda com a idade da raiz

# Relação entre Log K<sub>ow</sub> e TSCF sem solo



# Influência da M.O.S. na translocação do herbicida

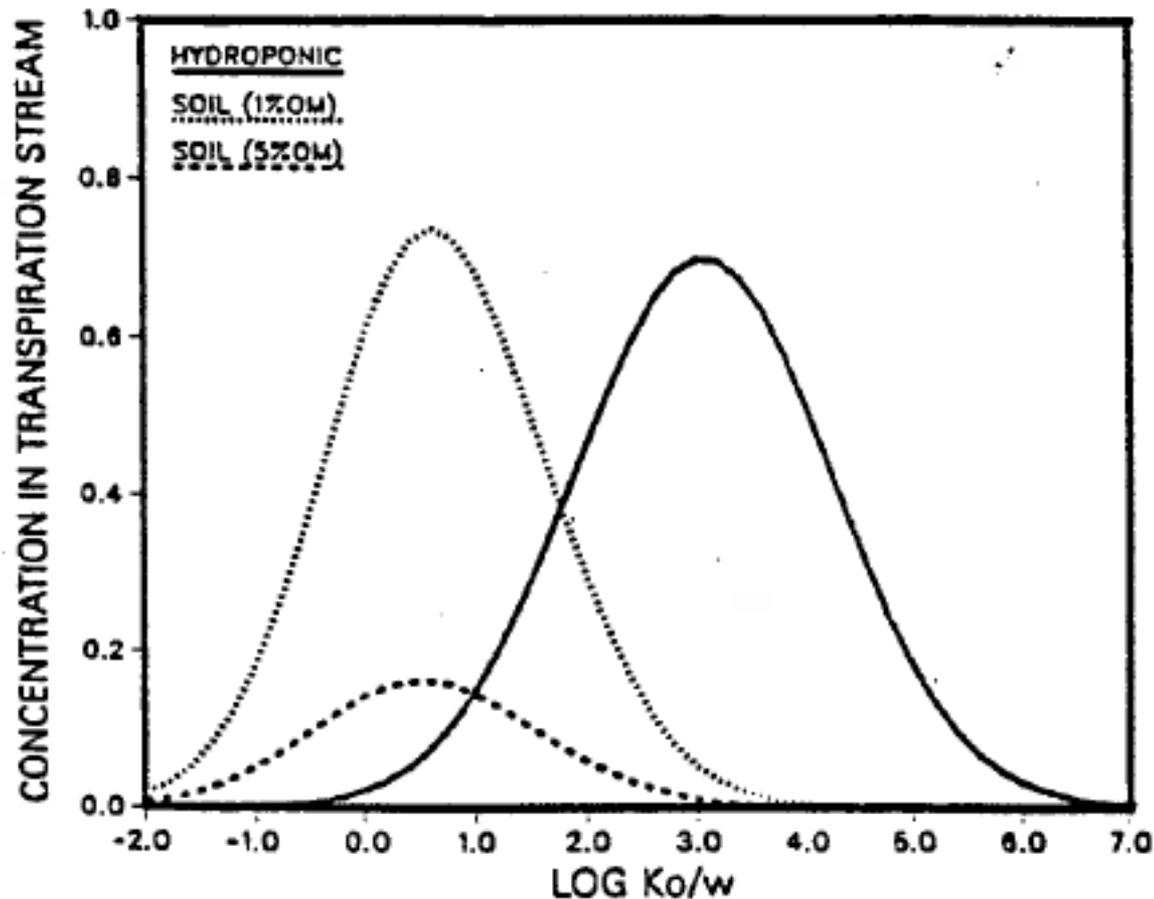
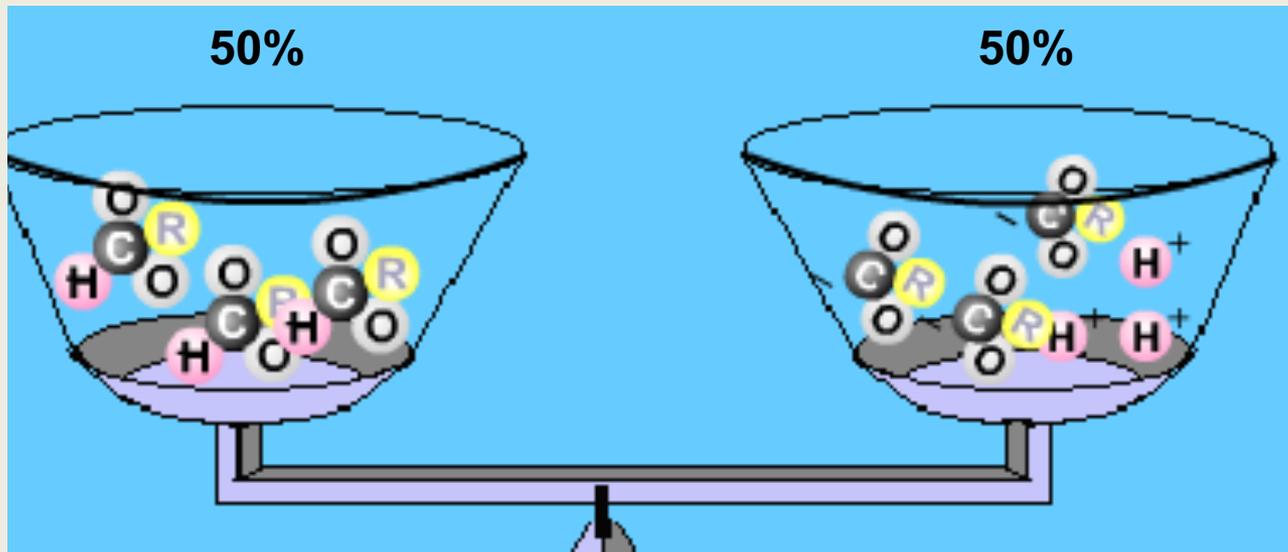
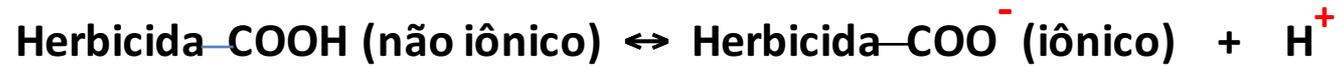


Figure 7. Effect of soil organic matter on the relationship between TSCF and compounds' log  $K_{ow}$  values. OM, organic matter;  $\log K_o$  (soil binding constant) =  $\log (\%OM/100) + 0.94(\log K_o/w) - 0.2165$ .

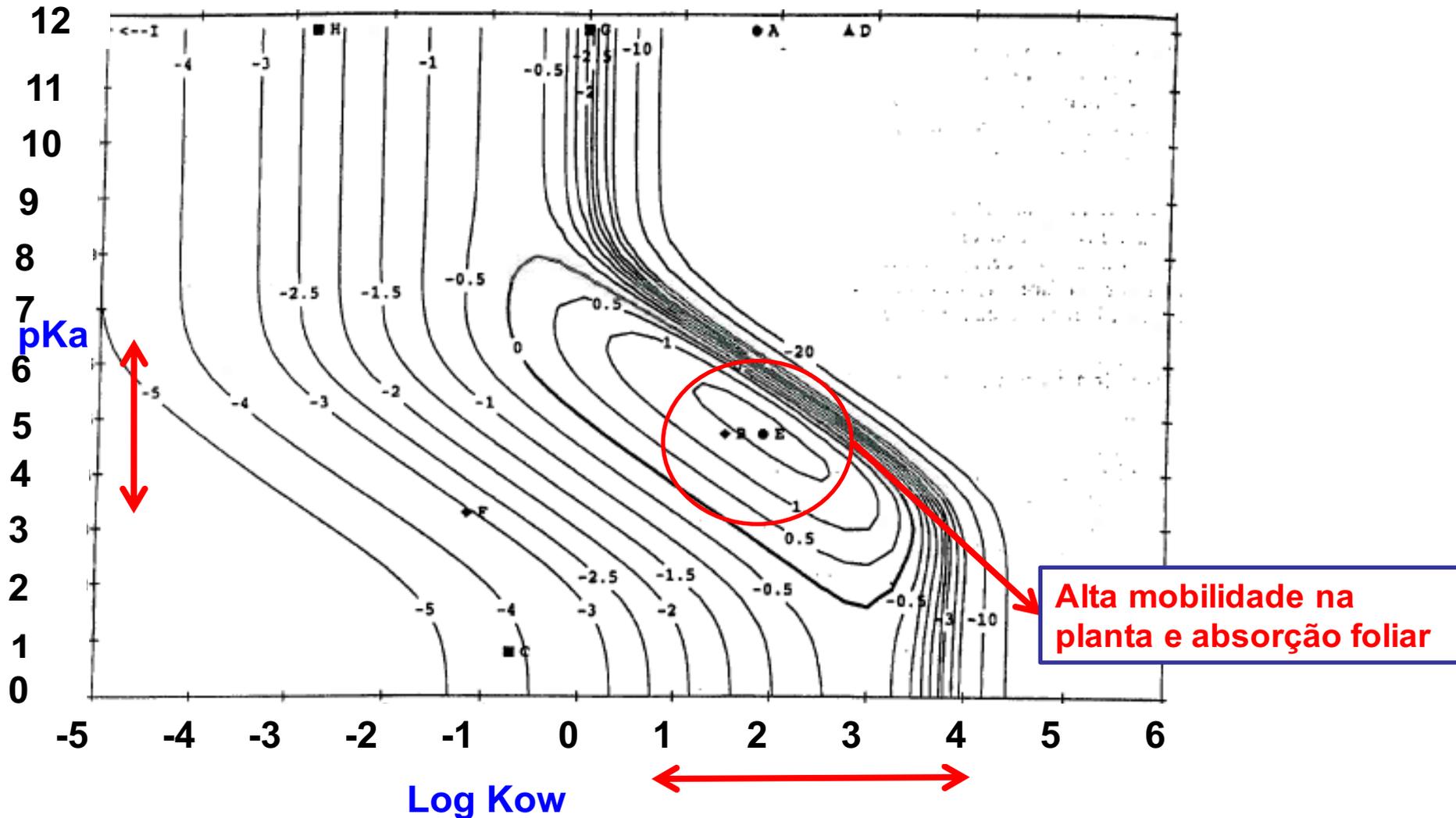
✓ pKa = pH onde metade das moléculas estão protonadas e metade ionizadas



## Phloem mobility of xenobiotics VIII. A short review

Francis C. Hsu<sup>1,3</sup> and Daniel A. Kleier<sup>2</sup>

Mobilidade de um  
herbicida na planta



# Características físico-químicas de alguns herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar

Herbicidas	Log K <sub>ow</sub>	pKa
Imazapic	0,01	3,9
Hexazinone	1,05	2,2
Amicarbazone	1,20	0,0
Imazapyr	1,30	1,9
Tebuthiuron	2,83	NI
Sulfentrazone	1,48	6,56
Clomazone	2,54	NI
Isoxaflutole	2,32	4,3
DKN	2,50	1,1
Metribuzin	1,58	1,0
Ametryne	2,63	4,1
Diuron	2,77	NI
Oxyfluorfen	4,47	NI
Pendimethalin	5,18	NI

