

9.1. Tipos de Classificação

Os herbicidas podem ser classificados de diversas maneiras, porém nenhuma classificação pode ser considerada perfeita, devido ao grande número de grupos químicos e mecanismos de ação dos herbicidas. Apesar disso, é importante conhecer os diferentes tipos de classificação. Cada herbicida recebe um nome comum, que se refere ao ingrediente ativo; um nome químico, que descreve a estrutura química; e um nome comercial, que é dado pela empresa fabricante. A patente é dada por um período de 17 anos, e após esse período podem existir diversas marcas comerciais de um mesmo ingrediente ativo.

9.1.1. Classificação quanto à época de aplicação

É um tipo de classificação interessante, porque mostra o melhor local em que o herbicida deve ser aplicado para atingir o local de ação na planta daninha. Todavia, muitos herbicidas podem ser aplicados em diferentes épocas. Normalmente a época está relacionada à planta cultivada, todavia, para melhor recomendação, é importante citar esta planta, como também o estágio de desenvolvimento da planta daninha.

As principais épocas de aplicação dos herbicidas são: a) herbicidas de aplicação com pré-plantio – quando aplicados antes do plantio da planta cultivada. A aplicação de glifosate ou paraquat para eliminar a vegetação daninha antes do plantio direto pode ser considerada um exemplo; b) herbicidas de aplicação em pré-plantio incorporado (PPI) - quando aplicados ao solo com incorporação normalmente com grade de discos na camada superficial do solo. Essa incorporação é necessária devido a aspectos de fotodecomposição, volatilidade ou baixa solubilidade dos herbicidas; c) herbicidas de aplicação em pré-emergência – quando aplicados após o plantio das culturas e antes da emergência das plantas daninhas. Normalmente necessitam que o solo esteja bem preparado e com umidade na camada superficial do solo. Alguns herbicidas podem tolerar condições de falta de umidade de solo, devido às características de maior persistência; d) herbicidas de aplicação com pós-emergência –

são aqueles aplicados após a emergência da planta cultivada e da planta daninha. Essa aplicação pode ser feita em pós-emergência precoce ou tardia.

9.1.2. Classificação quanto à seletividade

A seletividade dos herbicidas depende de uma série de fatores, e o conhecimento da seletividade é essencial para o uso adequado dos herbicidas.

Os herbicidas seletivos são aqueles que, usados nas doses adequadas, controlam as plantas daninhas sem afetar a planta cultivada. De modo geral, a maioria dos herbicidas é seletiva.

Os herbicidas não-seletivos seriam aqueles que, usados em determinadas doses, controlam todas as plantas existentes na área. Neste caso, podem-se citar os herbicidas paraquat e glifosate, que atuam sobre qualquer superfície foliar das plantas. A seletividade pode ser conseguida pela introdução da resistência genética nas plantas cultivadas.

Também é importante lembrar que a seletividade é dependente da dose aplicada, e muitos herbicidas seletivos nas áreas agrícolas podem tornar-se não seletivos em áreas não-agrícolas, quando se aumenta a dose aplicada.

9.1.3 Classificação de acordo com o grupo químico

Esta classificação baseia-se na estrutura química da molécula e aparece em muitos livros de recomendações. Assim, alguns grupos químicos importantes são: ácidos aromáticos carboxílicos, uréias substituídas, amidas, dinitroanilinas, difeniléteres, aminofosforados, sulfoniluréias, triazinas, imidazolinonas, etc.

9.1.4. Classificação quanto ao mecanismo de ação

Após a descoberta dos primeiros herbicidas orgânicos, os novos grupos químicos foram descobertos através de seleção em casas de vegetação, baseando-se no efeito observado. Muitos grupos químicos

foram introduzidos no mercado sem o conhecimento do mecanismo de ação.

O herbicida, para provocar a morte da planta daninha, necessita penetrar nela e, conforme o seu mecanismo de ação, ser translocado a longas distâncias até o local de ação. A maioria dos herbicidas necessita penetrar nas células até o cloroplasto, onde ocorrem as principais reações que provocam inibição no metabolismo das plantas.

É importante lembrar que o modo de ação é definido como a seqüência de reações que ocorrem desde o contato do herbicida com a planta até a sua ação final, que pode ser a morte ou a inibição do desenvolvimento. Já o mecanismo de ação ou sítio de ação é definido como a primeira reação bioquímica ou biológica que é afetada no interior da célula e que resulta na ação final do herbicida.

O mecanismo de ação da maioria dos herbicidas é hoje conhecido e tem importância fundamental para se obter a melhor eficácia em condições de campo, bem como evitar problemas de resistência com as plantas daninhas.

Os herbicidas, de modo geral, têm um mecanismo de ação principal e, freqüentemente, outros mecanismos secundários nas plantas. Existe relação entre a estrutura molecular e a atividade dos herbicidas, que hoje é uma área de pesquisa importante das empresas.

9.2 - Classificação de Acordo com o Mecanismo de Ação

Os principais mecanismos de ação dos herbicidas utilizados no Brasil são os que se seguem:

9.2.1. Herbicidas mimetizadores de auxina ou reguladores de crescimento

Esse grupo de herbicidas tem importância pela utilização já realizada em áreas de culturas gramíneas, como trigo, arroz, milho e pastagens.

As auxinas são reguladores de crescimento que estimulam o crescimento das plantas. O ácido indolacético (AIA) é uma auxina natural

que tem como precursor o aminoácido triptofano. Os herbicidas desse grupo desregulam o crescimento das plantas.

As principais características dos herbicidas desse grupo são:

- Agem em locais de ligação da auxina com proteínas nas membranas celulares, provocando desbalanço hormonal e afetando a síntese de proteínas.
- Apresentam translocação predominantemente simplástica, mas podem translocar pelo apoplasto.
- Controlam plantas daninhas dicotiledôneas em culturas de gramíneas.
- A volatilidade depende da formulação, sendo os ésteres mais voláteis. Os ésteres com pequeno número de átomos de carbono no radical são mais voláteis (metil, etil, propil e butil).
- Geralmente são móveis no solo, e a persistência não é alta (exceção para o picloram).
- Geralmente são ácidos fracos, com pKa variando de 2 a 4. A solubilidade depende da formulação, sendo alta para os sais, moderada para os ácidos e baixa para os ésteres.
- Deve-se tomar cuidado com a deriva quando existem culturas sensíveis próximas, como algodão, tomate, uva e cucurbitáceas.
- Devem-se adotar procedimentos de descontaminação dos pulverizadores, após o uso com herbicidas desse grupo, utilizando amoníaco a 3% por 24 h, e após lavagem com detergente. Também pode ser usado carvão ativado a 3 g/l por 1 a 2 dias e após lavagem com detergente.

O mecanismo de ação desses herbicidas ainda não está completamente esclarecido. Sabe-se que eles interferem no metabolismo do ácido nucléico e com os aspectos metabólicos da plasticidade da parede celular.

Esses herbicidas interferem na ação da enzima RNA-polimerase e, conseqüentemente, na síntese de ácidos nucléicos e proteínas. Dependendo da concentração que atingem as regiões meristemáticas do

caule ou da raiz, observam-se os sintomas. Assim, em altas concentrações inibem a síntese de ácidos nucléicos, mas em baixas concentrações estimulam estes processos, provocando multiplicação celular intensa. Esse crescimento celular provoca a epinastia nas folhas e caules, como também ocorre interrupção do fluxo de fotoassimilados no floema.

Também se verifica aumento da enzima carboximetilcelulose (CMC), principalmente nas raízes, que provoca a destruição do sistema radicular.

Os principais sintomas observados devido à ação no crescimento e nas estruturas das plantas são: epinastia nas folhas; retorcimento dos pecíolos, pedúnculos e caules; proliferação de tecidos no floema, provocando a redução na translocação de fotoassimilados; formação de raízes adventícias; e morte de raízes secundárias.

Assim, a epinastia pode ocorrer minutos após a aplicação; o crescimento paralisa em horas, e a formação de calos e raízes adventícias, em dias. Como consequência dos sintomas e da paralisação de absorção de água e nutrientes, a planta morre.

A **seletividade** dos herbicidas desse grupo ocorre pelas seguintes razões:

- Absorção diferenciada entre as plantas. As gramíneas, tendo as folhas mais verticais e proteção das gemas, absorvem menor quantidade do herbicida.
- A anatomia das gramíneas com os feixes protegidos pelo esclerênquima evita o dano ao floema.
- Metabolismo – a hidroxilação do 2,4-D e a conjugação com glucose ou aminoácidos é o meio de proporcionar a seletividade.
- A excreção do herbicida pelas raízes pode ocorrer com algumas plantas.
- A alteração no local de ação da auxina na plasmalema pode modificar a sensibilidade.

No Quadro 14 estão relacionados os principais herbicidas do grupo e as principais marcas comerciais. Outros herbicidas pertencentes ao grupo: dichlorprop (2,4-DP), mecoprop (MCP), 2,4-DB, MCPB, clopyralid.

É interessante comentar que a descoberta do picloram ocorreu quando os cientistas estavam estudando o uso de uma piridina para inibir a nitrificação no solo de adubos nitrogenados. Pela nitrificação, os íons nitrato ficam disponíveis no solo, mas, quando ocorre de forma rápida, pode lixiviar e contaminar águas subterrâneas. No solo, a piridina usada foi transformada pelos microrganismos em picloram, que passava a matar plantas.

Quadro 14 - Principais herbicidas mimetizadores de auxina, com as principais marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Fenoxiácidos	2,4-D	DMA 806BR, Herbi D480, Aminol, Capri, U-46 D-Fluid 2,4-D, Navajo	Cafê, cana-de-açúcar, cereais, milho, gramados, pastagens, plantio direto e áreas não agrícolas
Ac. benzóico	Dicamba	Banvel 480	Trigo, arroz, cana-de-açúcar, gramados e áreas não-agrícolas
Ac. Piridino-carboxílico	Picloram	Padron	Pastagens
	2,4-D+picloram	Tordon 2,4-D Manejo Dontor	Pastagens Pastagens Pastagens, cana-de-açúcar
	Fluroxypir	Starane 200	Pastagens
	Triclopyr	Garlon 480 BR	Pastagens
	Fluroxypyr +picloram Aminopiralde+2,4-D Aminopiralde + Fluroxypyr	Plenum Jaguar	Pastagens Pastagens
Ac. Quinolino carboxílico	Quinclorac	Dominum Facet	Arroz irrigado

Resistência

Os herbicidas desse grupo estão sendo utilizados desde a década de 1940, porém poucos casos de resistência têm ocorrido. Uma das razões

é que o mecanismo de ação desses herbicidas interferiu em diversos processos metabólicos; portanto, para ocorrência da resistência, haveria a necessidade de ocorrer mutações em muitos genes.

O primeiro caso de resistência foi relatado com o herbicida 2,4-D em 1957, em que foram identificados biótipos resistentes de *Commelina diffusa* nos Estados Unidos e *Daucus carota* no Canadá. No mundo, já foram encontrados 26 biótipos resistentes a herbicidas desse grupo, principalmente na cultura do trigo e arroz. No Brasil, foram relatados biótipos de *Echinochloa crusgalli* e *E. crus-povonis* resistentes a quinclorac no Rio Grande do Sul (EBERHARDT et al., 2000; MEROTO JR. et al., 2000).

9.2.2. Herbicidas inibidores de fotossíntese

A fase luminosa da fotossíntese que ocorre nas plantas transforma a energia luminosa em energia química nos cloroplastos. Os herbicidas que inibem a fotossíntese pertencem a diversos grupos químicos; a maioria deles atua no fotossistema II (P680), e os outros, no fotossistema I (P700).

A folha é o tecido fotossintetizante mais ativo nas plantas. As células do mesofilo possuem grande número de cloroplastos, onde estão os pigmentos que absorvem a luz solar.

9.2.2.1. Herbicidas inibidores do fotossistema II (P680)

As principais características, algumas já relatadas por Victoria Filho (1977), dos herbicidas inibidores de fotossíntese são as seguintes:

- Inibem a fotossíntese, bloqueando o transporte de elétrons na fase luminosa. A taxa de fixação de CO₂ declina poucas horas após a aplicação nas plantas sensíveis.
- Geralmente são aplicados ao solo, mas em alguns casos podem ser aplicados na parte aérea, em pós-emergência, com a adição de um adjuvante.
- A translocação predominante é pelo aploplasto.
- Quando aplicados à folhagem, atuam como se fossem

herbicidas de ação tópica e necessitam de uma cobertura uniforme nas folhas.

- Apresentam maior atividade sobre plantas daninhas dicotiledôneas, mas depende do herbicida utilizado.
- Aplicados ao solo, necessitam ser mobilizados para a zona de germinação das plantas daninhas, através de chuva, irrigação ou, então, que o solo esteja úmido por ocasião da aplicação.
- A persistência no solo varia de poucas semanas até mais de dois anos, dependendo do herbicida, da dose aplicada, do tipo de solo e das condições climáticas.
- Em geral, são adsorvidos ao solo, tendo baixa a moderada lixiviação, mas isso depende do herbicida, do tipo de solo e da precipitação pluvial no local da aplicação.
- Geralmente são produtos de baixa toxicidade para mamíferos.
- A resistência de plantas daninhas tem ocorrido com os herbicidas desse grupo, após repetidas aplicações anuais.

Diversos grupos químicos, como as triazinas, uréias substituídas, uracilas, triazinonas, benzonitrilas, acetanilidas, piridazinonas e outras, atuam inibindo o fluxo de elétrons, prendendo-se na proteína D₁, competindo com a plastoquinona Q_B.

Como o fluxo de elétrons é bloqueado, não há redução do NADP. O centro de reação do fotossistema II está localizado nas membranas dos tilacóides, nos cloroplastos.

A clorofila no estado de energia simples não consegue transferir o elétron ao centro de reação do fotossistema II, quando o herbicida inibe esse fluxo de elétrons. Portanto, a clorofila permanece oxidada (estado de energia triplíce). O excesso de clorofila carregada reage com o oxigênio e produz um oxigênio reativo, que pode reagir com a água e formar o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e, assim, iniciar o processo de peroxidação da membrana celular, e a ruptura desta.

A **seletividade** dos herbicidas inibidores do fotossistema II é baseada em um ou mais dos seguintes fatores:

- Posição no solo** – essa seletividade, denominada toponômica ou de posição, ocorre devido ao herbicida permanecer na camada superficial do solo, acima do sistema radicular da planta cultivada. O diuron, por exemplo, é um herbicida seletivo a diversas culturas, pela posição no solo.
- Absorção diferencial pelas plantas** – pode ocorrer que, devido à morfologia e/ou anatomia das folhas e raízes, algumas plantas não absorvem o herbicida em doses suficientes para apresentar efeitos fitotóxicos.
- Translocação diferencial entre as plantas** – algumas plantas podem reter os herbicidas em locais como, por exemplo, glândulas, não permitindo a translocação para os sítios de ação localizados no cloroplasto.
- Metabolismo diferencial** – algumas plantas absorvem os herbicidas, mas metabolizam essas moléculas, transformando em produtos não-tóxicos. Em exemplo é a atrazina em milho, cuja metabolização se dá através da hidroxilação dela.
- Falha do herbicida em atuar na proteína na membrana do cloroplasto.

Os principais herbicidas do grupo, com as respectivas marcas comerciais, encontram-se no Quadro 15.

Quadro 15 - Principais herbicidas inibidores do fotossistema II e suas marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Triazina	Simazine	Gesatop 500, Herbazin 500BR, Sipazina 500	Milho, sorgo, café, sisal, seringueira
	Atrazine	Gesaprim 500, Gesaprim GRDA, Atrazina Nortox, Coyote 500, Herbitrin 500BR, Siptram 500, Atrazina Atanor	Milho, sorgo, cana-de-açúcar
	Ametrine	Gesapax 500, Gesapax GRDA, Ametrina Agri-Pec, Herbipak 500,	Abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citros, milho, uva
	Cyanazine	Bladex 500	Algodão, café, cana-de-açúcar, milho e soja
	Prometryne	Gesagard	Alho, cebola, cenoura, ervilha, gladiolo
Triazinona	Hexazinone+diuron	Velpar K, Advance, Hexaron	Cana-de-açúcar
	Metribuzin	Sencor 480	Aspargo, batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, soja, tomate e trigo
Uréia substituída	Diuron	Karmex 500, Cention SC, Diuron 500 Agripec, Diuron Fersol 500, Diuron Nortox 500, Herburon 500	Algodão, abacaxi, banana, cacau, café cana-de-açúcar, citros, videira
Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Linuron	Linuron	Afalon SC, Linurex Agricur 500	Algodão, alho, batata, cebola, cenoura, ervilha, eucalipto, milho, soja e uva
		Tebuthiuron	Perflan 800 BR, Com-bine 500, Tebuthiuron Sanachem
Uracila	Bromacil+diuron	Krovar	Abacaxi, citros
Amida	Propanil	Stam 360, Stam 480, Grassaid, Grassaid 540, Herbipropanim, Propanil 360 Agripec, Propanil Fersol, Propanil Milenia, Spada	Arroz
Benzonitrilos	Ioxynil octonoato	Totril	Cebola, alho
Benzotiadiazinas	Bentazon	Basagran 600, Banir	Arroz, feijão, milho, soja e trigo
Triazolinona	Amicarbazone	Dinamic	Cana-de-açúcar, milho

Resistência

Os herbicidas inibidores do fotossíntese II são divididos em três grupos com relação à resistência: C₁ – triazinas e triazinonas; C₂ – uréias substituídas e amidas; e C₃ – benzotiadiazoles (bentazon). A mutação na proteína D₁ é a principal causa da ocorrência da resistência. Foram encontrados 67 biótipos resistentes ao grupo C₁, 21 ao grupo C₂ e um ao grupo C₃ (Weed Science, 2008). As espécies resistentes mais frequentes são *Chenopodium album*, *Amaranthus retroflexus*, *Senecio vulgaris* e *Solanum nigrum*.

9.2.2.2. Herbicidas inibidores do fotossistema I (P700)

A seguir, as principais características desse grupo:

- São cátions fortes, sendo rapidamente adsorvidos ao solo.
- São usados em pós-emergência, sendo rapidamente absorvidos. Chuvas 30 minutos após a aplicação não têm interferido na eficácia.
- As plantas são mortas em um a três dias após a aplicação, devido a ação rápida, principalmente em presença da luz.
- Não são seletivos.
- Apresentam toxicidade alta por contato ou ingestão.

Os herbicidas desse grupo, também denominados formadores de radicais livres, atuam bloqueando o transporte de elétrons próximo à ferredoxina. Os radicais livres de paraquat e diquat recebem os elétrons e se reduzem. Contudo, esses radicais são instáveis e rapidamente sofrem auto-oxidação, produzindo radicais de superóxidos, como também peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Esse composto e os superóxidos reagem, produzindo radicais de hidroxil e oxigênio livre. Esses compostos promovem a degradação das membranas (peroxidação de lipídeos), provocando a morte do tecido.

Os principais herbicidas inibidores do fotossistema I encontram-se no Quadro 16.

Quadro 16 - Principais herbicidas inibidores do fotossistema I e suas marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Bipiridílios	Paraquat	Gramoxone 200	Em pré-plantio, em culturas anuais; jato dirigido, em perenes; e dessecação de culturas
	Diquat	Reglone	Em pré-semeadura, para beterraba, cebola e feijão; jato dirigido, para café e citros; dessecante, para soja, batata e arroz

Resistência

O mecanismo de resistência desse grupo parece estar associado à destoxificação dos radicais superóxidos pelas enzimas superóxido desmutase, catalase e peroxidase. Atualmente foram relatadas 23 espécies de plantas daninhas resistentes aos herbicidas desse grupo. Devido à pequena área infestada com biótipos resistentes e à possibilidade de herbicidas alternativos, o impacto econômico dos casos de resistência desse grupo não apresenta grande importância.

9.2.3. Herbicidas inibidores da divisão celular

Neste grupo estão os herbicidas que inibem o crescimento de radículas e caulículas no solo pelo fato de interferirem no processo de divisão celular das plantas.

As principais características são:

- Paralisam o crescimento, principalmente de radículas das plântulas. As partes das radículas, de modo geral, apresentam entumescimento, e o crescimento é paralisado.
- De modo geral, são aplicados ao solo, tendo pouca translocação nas plantas.

- c) Controlam plantas daninhas anuais, principalmente gramíneas, e as perenes quando estão iniciando a germinação pelas sementes na camada superficial do solo.
- d) Apresentam baixa solubilidade e alta volatilidade, exigindo na maioria dos casos incorporação ao solo para evitar as perdas por volatilização e colocação do herbicida na camada superficial, onde se encontra o banco de sementes das plantas daninhas.
- e) Apresentam de moderada a baixa toxicidade para os mamíferos.

Os herbicidas desse grupo interferem na divisão celular que ocorre na região meristemática, localizada nas pontas das radículas e caulículas, durante a germinação e emergência das plantas daninhas.

Esses herbicidas interferem no movimento normal dos cromossomos, durante a mitose, bem como na formação dos microtúbulos. O fuso cromático é formado por proteínas chamadas de microtúbulos. A estrutura dessas proteínas é denominada de tubulina. Portanto, os herbicidas, afetando os microtúbulos, fazem com que os cromossomos não se alinhem na metáfase e não migrem para seus pólos (anáfase). Os cromossomas se coalescem no meio da célula, formando células multinucleadas.

A seletividade baseia-se nos seguintes fatores:

- a) **Posição no solo** – as dinitroanilinas são pouco solúveis e se posicionam na camada superficial do solo. As culturas dicotiledôneas cujas sementes germinaram mais profundamente no solo podem não ser afetadas.
- b) **Metabolismo diferencial entre as plantas** - algumas plantas podem ser tolerantes, devido a diferenças na tubulina (VANGHAN; VANGHN, 1988), como ocorre no caso da cenoura.

Os principais herbicidas do grupo, com as respectivas marcas comerciais, encontram-se no Quadro 17.

Quadro 17 - Principais herbicidas inibidores da mitose e suas marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Dinitroanilina	Trifluralin	Treflan	Soja, algodão, amendoim, alho, berinjela, brassicas, brócolis, couve-flor, repolho, cebola de transplante, cenoura, citros, feijão, girassol, pimentão, quiabo, tomate, cana-de-açúcar.
		Trifluralina Nortox Trifluralina Nortox Gold Trifluralina Milenia Premerlin 600 Premerlin NA	
	Pendimethalin	Herbadox	Algodão, alho, amendoim, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, feijão, milho, fumo, trigo.
Piridina	Thiazopyr Dithiopyr	Visor 240	Cana-de-açúcar
		Dimension	
Carbamatos	Chlorpropham Propham		

Resistência

Apesar do longo tempo de uso em culturas como soja, algodão e feijão e mesmo apresentando longo efeito residual, o número de casos de resistência desse grupo relatados no mundo é de 10 biótipos. Biótipos de *Eleusine indica*, *Sorghum halepense* e *Amaranthus palmeri* surgiram após 10 ou 15 anos de utilização em algodão nos Estados Unidos. Biótipos resistentes de *Setaria viridis* surgiram após 15 a 20 anos de uso de trifluralin nos Estados Unidos e no Canadá.

No Brasil, apesar do uso realizado por esse grupo químico, não tem sido relatada a resistência provavelmente devido à integração de medidas de controle (herbicidas e cultivo) (VIDAL et al., 1999).

9.2.4. Herbicidas inibidores do crescimento

Neste grupo estão incluídos os herbicidas que interferem nas plantas daninhas em início de desenvolvimento na camada superficial do solo. De modo geral, atuam inibindo o desenvolvimento, das radículas e caulículas no solo. O mecanismo de ação de parte dos herbicidas desse grupo não é completamente conhecido.

9.2.4.2. Cloroacetamidas

As cloroacetamidas constituem-se num grupo importante de herbicidas usados mundialmente, sobretudo nas culturas da soja e milho. A maioria deles foi introduzida nas décadas de 1960 e 1970, após a introdução do CDAA em 1954.

As principais características desse grupo são:

- Os herbicidas controlam gramíneas anuais e algumas plantas dicotiledôneas em início de germinação no solo.
- São pouco translocáveis nas plantas.
- São herbicidas que atuam mais no caulículo das gramíneas, inibindo a emissão da primeira folha a partir do coleóptilo. A inibição de radículas também tem sido observada em algumas plantas, principalmente dicotiledôneas.
- A mobilidade e o efeito residual no solo dependem de condições de umidade e do teor de matéria orgânica no solo.

Apesar do uso intensivo e dos estudos já realizados, o mecanismo de ação das cloroacetamidas ainda é desconhecido. A sua ação está relacionada a efeitos em vários processos bioquímicos. De modo geral, a ação está relacionada a inibição de síntese de lipídeos, ácidos graxos, ceras da camada cuticular, flavonóides, terpenos e proteínas. Também interferem na divisão celular e no controle hormonal das plantas (LIEBL, 1997). Um dos mecanismos propostos é a interferência com coenzima A (CoA), sendo acetil-CoA o primeiro ponto de muitas rotas metabólicas.

A seletividade se deve aos seguintes fatores:

- Metabolização pelas plantas – as plantas tolerantes fazem uma rápida metabolização das cloroacetamidas. A principal reação de destoxificação é a conjugação com glutatona ou glicose. As plantas tolerantes, de modo geral, têm nível maior de glutatona.
- Uso de antídotos ou protetores – o uso desses produtos aumenta a seletividade das cloroacetamidas para milho e soja.
- Posição no solo – também é um fator que posiciona o herbicida em relação à semente da planta cultivada.

Os principais herbicidas dos grupos, com as suas marcas comerciais, encontram-se no Quadro 18.

Quadro 18 - Principais herbicidas do grupo dos cloroacetamidas e suas marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Cloroacetamida	Alachlor	Laço	Algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho e soja
		Alachlor Nortox	
	Metolachlor	Dual	Cana-de-açúcar, feijão, milho e soja
	Acetochlor	Fist	Milho, soja, café e cana-de-açúcar
		Kadett	
	Butachlor	Machete	Arroz
	Dimethamid	Zeta	Soja e milho

Resistência

Apesar do uso amplo que foi feito dos herbicidas no mundo e no Brasil principalmente nas culturas de milho e soja, foram relatados até o momento três biótipos resistentes aos herbicidas desse grupo.

Os herbicidas desse grupo podem ser utilizados como alternativa para o manejo da resistência para algumas espécies, porém apresentam limitações de uso em áreas de plantio direto.

9.2.4.2. Tiocarbamatos

Esse grupo de herbicidas foi introduzido na década de 1960, e ainda hoje alguns deles são utilizados em diversos países. Algumas técnicas importantes referentes ao uso dos herbicidas foram desenvolvidas com esse grupo. Assim, a técnica de incorporação ao solo foi utilizada para evitar as perdas com EPTC; a prática do uso de antidotos ou protetores foi também desenvolvida com EPTC e butilate (CHANG et al., 1972); a demonstração da absorção pelo caulículo foi demonstrada com o EPTC por Dawson (1963); e o uso do produto para evitar a degradação de herbicidas no solo foi observado em Obrigawitch et al. (1982).

A seguir as características principais desse grupo:

- São herbicidas que são incorporados ao solo, devido à volatilidade.
- Apresentam controle maior de gramíneas, porém algumas ciperáceas são controladas, como a tiririca.
- Atuam no desenvolvimento do caulículo, não interferindo no crescimento da radícula.
- A persistência no solo é curta, devido à volatilização e decomposição por microrganismos. Aplicações repetidas no mesmo local provocam a redução no período de controle.
- A translocação é principalmente pelo xilema (translocação apoplástica).
- A toxicidade para mamíferos é baixa.

O mecanismo de ação desse grupo de herbicidas não está completamente esclarecido. Trabalhos têm mostrado a inibição da síntese de lipídeos. Eles também interferem na biossíntese de giberelina (WILKINSON, 1983, 1986).

De modo geral, as sementes das plantas sensíveis germinam, mas não emergem no solo. As plântulas são mal formadas, pela dificuldade de sair do coleóptilo. As folhas das dicotiledôneas, quando emergem, ficam encarquilhadas e apresentam encurtamento da nervura central, produzindo depressão acentuada na ponta das folhas (VIDAL, 1997).

A brotação da tiririca é estimulada, mas os brotos são raquíticos e não chegam a emergir do solo. Os tubérculos não são mortos, e sim inibidos temporariamente pela presença do herbicida no solo.

A seletividade se deve aos seguintes fatores:

- Metabolização pelas plantas – as plantas tolerantes fazem a detoxificação pela conjugação com glutatona.
- Uso de antidotos ou protetores – o uso de antidotos, como dichlormid e R-29148, para os tiocarbamatos aumenta a tolerância do milho.
- Posição no solo – o posicionamento no solo pode influir na seletividade para algumas culturas.

Os principais herbicidas e suas marcas comerciais encontram-se no Quadro 19.

Quadro 19 - Principais herbicidas do grupo dos tiocarbamatos e suas marcas comerciais

Grupo químico	Ingrediente ativo	Nome comercial	Uso agrícola no Brasil
Tiocarbamato	EPTC	EPTAM Eradicane	Cana-de-açúcar, fei- jão, milho
	Molinate	Ordram 720	Arroz irrigado
	Thiobencarb	Saturn 500	Arroz irrigado

Resistência

Casos de resistência foram relatados com *Echinochloa crusgalli* na China e *E. phyllopogon* nos Estados Unidos, em razão do uso repetitivo de thiobencarb em áreas de arroz. Na China, foi relatada em 1993 resistência de *Echinochloa crusgalli* em áreas de cultivo de arroz devido ao uso do butachlor e thiobencarb. Também têm sido relatados casos de resistência de *Avena fatua* nos Estados Unidos com os herbicidas difenzoquat e triallate (OLIVEIRA JR., 2001).

Até o momento foram relatados oito casos de resistência aos herbicidas desse grupo.

9.2.5. Herbicidas destruidores de membranas celulares ou inibidores da protoporphyrinogen oxidase (PROTOX)

Neste grupo estão incluídos os herbicidas que atuam em membranas celulares e que dependem da luz para a sua ação. Assim, são também incluídos no grupo dos herbicidas chamados de fotodinâmicos.

As características principais do grupo são:

- a) A luz é necessária para a ação desses herbicidas.
- b) Atuam nas radículas, caulículas e folhas das plântulas.
- c) De modo geral, não tem translocação nas plantas.
- d) As plantas morrem rapidamente pela ação dos herbicidas desse grupo (um a dois dias).
- e) São geralmente fortemente adsorvidos pela matéria orgânica e são pouco lixiviados no solo.
- f) Atuam na camada superficial do solo durante a emergência das plântulas.
- g) A toxicidade para mamíferos é baixa, e a toxicidade para peixes varia de baixa a moderada.

Esses herbicidas interferem na enzima protoporphyrinogen oxidase (PROTOX), inibindo a síntese das porfirinas ou tetrapíroles que irá produzir a clorofila.

Os herbicidas que inibem a PROTOX provocam um acúmulo de protoporphirinogen IX no cloroplasto, que extravasa por difusão para o citoplasma, onde se oxidam naturalmente para formar protoporfirina IX, a qual interage com o oxigênio em presença da luz, produzindo radicais de oxigênio (O_2), que irá provocar a peroxidação de lipídeos, com a destruição das membranas celulares.

A necrose das folhas ocorre de quatro a seis horas em presença da luz. O primeiro sintoma é o aparecimento de áreas brancas ou cloróticas nas folhas, que indicam a ruptura das membranas celulares, com o extravasamento das substâncias para os espaços intercelulares. No solo, o dano ao tecido ocorre quando a planta emerge do solo, entrando em contato com o herbicida.

Os fatores principais envolvidos na seletividade desses herbicidas são:

- a) Metabolização do herbicida para metabolitos não-tóxicos. É um mecanismo importante para as plantas tolerantes. Assim, a soja metaboliza o acifluorfen e também apresenta recuperação dos danos provocados nas plântulas.
- b) Menor molhamento e absorção foliar – é outro fator importante que ocorre, por exemplo, com oxifluorfen para alho e coníferas.
- c) Posicionamento do solo.
- d) Sensibilidade diferente da enzima PROTOX aos herbicidas, como também a sensibilidade diferencial aos radicais de oxigênio.

Os principais herbicidas do grupo, com as suas marcas comerciais, encontram-se no Quadro 20.