**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Mecanismo de absorção e translocação de herbicidas**

**Danilo de Brito Garcia**

**Revisão de Literuatura para a disciplina Tópicos Especiais em Matologia**

**Piracicaba**

**2018**

Mecanismos de Absorção e Translocação de Herbicidas

Os herbicidas precisam transpor barreiras biológicas e ambientais para ter efeito em uma planta alvo. Os herbicidas sistêmicos precisam primeiro entrar em contato adequadamente com as plantas, serem absorvidos, moverem-se dentro da planta até o sítio de ação sem serem desativados e finalmente precisam chegar ao sítio de ação em níveis tóxicos. Os herbicidas podem entrar nas plantas através das raízes, ramos, hastes, folhas, brotações ou plântulas. O local primário de entrada na planta, como folhas e raízes, é específico para cada herbicida e é influenciado pelo método de aplicação.

As condições ambientais antes, durante e após a aplicação influenciam a cobertura do herbicida na planta ou na superfície do solo e influenciam sua absorção/translocação na planta. Isso pode afetar o nível de controle alcançado por um herbicida (STAGNARI, 2007; DUNCAN, 2018). Além disso, a própria densidade de plantas daninhas em uma área pode influenciar na absorção dos herbicidas pelas plantas (WINKLE et al., 1981).

A exposição prolongada a baixas e altas umidades e a altas temperaturas reduz a penetração de herbicidas, pois nessas condições a espessura da cutícula das folhas é maior e há fechando de estômatos. Aplicação tardia pode ser menos eficaz pois folhas maduras tendem a ter cutículas mais grossas que são mais resistentes à penetração do herbicida. A adição de um surfactante (adjuvante) pode ajudar no movimento do herbicida através da cutícula, especialmente sob condições de estresse. As altas temperaturas, baixa umidade e vento podem secar as gotas pulverizadas antes que o produto químico seja absorvido. Sob estas condições adversas, o herbicida pode volatilizar (se o herbicida for volátil) ou cristalizar na superfície da folha, onde pode então ser removido pelo vento ou chuva, ou pode ser degradado pela luz solar. A resposta da planta aos herbicidas aplicados via foliar é geralmente mais rápida em dias ensolarados já que a luz aumenta a fotossíntese. Quando a fotossíntese é reduzida, outras vias metabólicas da planta diminuem ou param completamente, reduzindo a translocação e ação de herbicidas. Alguns herbicidas podem fotodegradar-se com a luz solar se permanecerem na superfície por longos períodos. Porém, a fotodegradação na superfície da folha é insignificante para alguns herbicidas (DUNCAN, 2018).

A chuva após a aplicação de herbicidas também pode influenciar o controle da planta alvo. Alguns herbicidas que são absorvidos rapidamente, como o 2,4-D, podem ser “resistentes à chuva” com apenas 15 minutos após a aplicação. No entanto, alguns herbicidas requerem até oito horas livres de chuva após a aplicação para melhor desempenho. Nesses casos, chuva muito cedo após a aplicação pode causar resultados variáveis (DUNCAN, 2018).

A área de folhagem determina a quantidade de herbicida interceptada pela planta. Plantas daninhas com pequenas folhas podem interceptar uma quantidade insuficiente de herbicida para obter controle. Além disso, plantas com folhas com muitos tricomas não absorvem herbicidas foliares prontamente porque os tricomas mantêm as gotas de pulverização afastadas da superfície da folha. Herbicidas que são absorvidos pelas raízes, hastes e folhas podem ter um desempenho melhor do que os herbicidas que são absorvidos principalmente pela folhagem como 2,4-D (DUNCAN, 2018).

# Absorção de Herbicidas

## Herbicidas aplicados nas folhas

Uma vez aplicados nas folhas, os herbicidas precisam primeiro penetrar a cutícula cerosa (barreira primária à absorção) ou outras células especializadas na superfície foliar. A cutícula é uma camada de plaquetas cerosas sobrepostas. Nem todos os componentes da folha absorvem os herbicidas. As células-guarda dos estômatos, as células envolvendo tricomas e as células sobre nervuras são os responsáveis primários pela absorção de herbicidas. Estando dentro das folhas, os herbicidas sistêmicos movem-se dentro da planta de célula a célula ou pelo floema (DUNCAN, 2018).

Uma vantagem dos herbicidas pós-emergentes sobre produtos aplicados no solo é que os produtos químicos são aplicados diretamente no alvo, evitando interações entre o herbicida e o solo. A aplicação direta no alvo reduz a variabilidade no desempenho do herbicida, porém, existem ainda vários fatores que influenciam o movimento do herbicida no alvo. Estes fatores são responsáveis por muitas das flutuações na eficácia de herbicidas pós-emergentes (HARTZLER, 2018a).

A passagem das moléculas de herbicida para dentro da folha ocorre em função da natureza química e física da cutícula, de propriedades do herbicida em conjunto com sua formulação e do ambiente no qual a folha se desenvolveu, na qual a absorção está ocorrendo (DEVINE et al., 1992). Geralmente, defensivos não-formulados são absorvidos de forma muito ruim pelas folhas (RUITER et al., 2004). Existem poucas regras que governam a absorção de herbicidas e cada combinação entre herbicida/espécie de planta/formulação/ambiente tem suas características únicas (DEVINE et al., 1992).

O herbicida precisa atravessar a parede celular, a membrana celular e as membranas das organelas para atingir o sítio de ação onde seu acúmulo causa efeito fitotóxicos (STERLING, 1992). Os sítios de ação para todos os herbicidas estão localizados dentro do citoplasma de células vegetais. O citoplasma é o substrato dentro da membrana e da parede celular que contém as organelas (núcleo, cloroplastos, mitocôndrias, etc.).

Diferenças em características de solubilidade desses diferentes componentes foliares apresentam obstáculos à absorção de herbicidas. Alguns componentes são lipofílicos (dissolvem-se no óleo, são não polares) enquanto outros são hidrofílicos (dissolvem-se na água, são polares) (STERLING, 1994).

Quando a gotícula de herbicida cai sobre a superfície da folha, ela adiciona uma concentração alta de herbicida sobre a superfície, mas nada necessariamente dentro da folha. A superfície foliar não é um substrato homogêneo, ela é uma estrutura complexa que impõe várias barreiras ao movimento de herbicidas (HARTZLER, 2018a). A força motora para o movimento do herbicida através da cutícula é o gradiente de concentração entre a superfície interna e externa (DEVINE et al., 1992; STERLING, 1994). Os herbicidas se movem de áreas de alta concentração para áreas de baixa concentração. Assim que a gota de pulverização entra em contato com a folha, a absorção do produto químico começa (HARTZLER, 2018a).

A cutícula não é uma camada homogênea, sendo a superfície externa altamente lipofílica que se torna hidrofílica quando a superfície interna da cutícula se aproxima. Existem trabalhos sobre a existência de canais lipofílicos e hidrofílicos através da cutícula. Os herbicidas se moveriam preferencialmente por esses canais, dependendo de suas características físico-químicas (DEVINE et al., 1992). A cutícula consiste em uma superfície de revestimento de cera epicuticular acima de uma camada de substrato constituído de uma mistura de cutina e cera. A porção de cera da cutícula é lipofílica e ajuda a reduzir a perda de água da folha. Cutina é uma substância hidrofílica fornecendo a base para a cutícula. Sob a cutícula está a parede celular, uma mistura de celulose, hemicelulose e outras substâncias hidrofílicas (HARTZLER, 2018a). Embora espere-se que a grossura da cutícula exerça influência na penetração, existe pouca evidência para isso. A explicação mais provável é que diferenças na estrutura da cutícula e da sua composição são muito mais importantes do que diferenças na largura, particularmente quando diferentes espécies estão sendo comparadas. A relação entre a grossura da cutícula e a penetração é mais estabelecida em folhas da mesma espécie. Por exemplo, existem casos de maiores penetrações em folhas mais jovens do que folhas mais velhas em plantas da mesma espécie, sendo a cutícula das folhas mais novas mais fina do que a cutícula das folhas mais velhas. Além disso, um fator que complica mais a situação é que a cutícula em uma mesma folha não tem a grossura uniforme (DEVINE et al., 1992). Entretanto, Plaza et al., 2006, concluíram que a maior espessura da cutícula foi o único fator de resistência de *Euphorbia heterophylla* a herbicidas inibidores da ALS já que não encontraram diferenças na translocação, metabolismo e no sítio de ação entre os biótipos resistentes e sensíveis dessa planta.

Não só existem grandes diferenças nas características da superfície das folhas entre as espécies, mas a superfície da folha é muito sensível às condições ambientais. A quantidade e tipos de cera epicuticular presentes na cutícula variam com a posição da folha na planta e com condições ambientais. As plantas exsudam mais cera na superfície da folha quando estão sob estresse hídrico - esta é uma resposta defensiva para limitar a perda de água pela evapotranspiração. Essas alterações nas características cuticulares contribuem para a variabilidade observada no desempenho de herbicidas (HARTZLER, 2018a).

Os herbicidas que entram na cutícula podem passar até o tecido subsequente ou podem ser retidos na cutícula. A retenção na cutícula pode ser atribuída à alta lipofilicidade do herbicida, resultando no seu particionamento em partes ricas em lipídios da cutícula (DEVINE et al., 1992).

A relevância dos estômatos na absorção de herbicidas tem sido discutida há muito tempo. Os estômatos, se abertos, poderiam ser uma rota de entrada de herbicidas dentro da folha. A absorção maior de alguns herbicidas na face inferior das folhas poderia ser explicada pela maior quantidade de estômatos, entretanto, tem-se que levar em conta que a própria cutícula é diferente nas faces inferiores quando comparadas às faces superiores das folhas. Além disso, existem muitos argumentos contrários a uma atuação significativa dos estômatos na absorção de herbicidas, como o fato de que em muitas espécies, os estômatos estarem presentes na face inferior das folhas e a quantidade de herbicidas que chegam nessa face não é significativa, além da baixa porcentagem de cobertura dos estômatos e, finalmente, existem muitos casos em que se observam efeitos dos herbicidas em condições quentes e secas, onde os estômatos certamente estariam todos fechados (DEVINE et al., 1992; ROGGENBUCK et al., 1994).

Os herbicidas nunca são aplicados isoladamente, pois podem ser combinados com uma variedade de ingredientes que são adicionados para melhorar a eficácia do herbicida. Adjuvantes são moléculas orgânicas grandes e heterogêneas que são usadas para facilitar o contato entre as gotas de herbicida e a superfície das folhas. Por facilitar o contato da folha com a gota de pulverização, as gotas se espalham e cobrem uma área maior da cutícula, o que aumentaria a retenção e absorção do herbicida. Porém, sabe-se que o efeito dos adjuvantes na ação de herbicidas não é só esse. Em virtude de suas propriedades físico-químicas, os adjuvantes podem solubilizar parcialmente a cera cuticular facilitando a penetração dos herbicidas (DEVINE et al., 1992; ROGGENBUCK et al., 1994). Os próprios adjuvantes podem ser tóxicos para as plantas e somente isso já exemplifica como eles podem influenciar a ação de herbicidas, direta e indiretamente.

A barreira final à penetração de herbicidas é a membrana celular (membrana plasmática), uma estrutura lipofílica que controla a entrada e saída de materiais nas células vegetais. Independentemente do caminho que um herbicida toma, em algum momento ele deve passar de componentes lipofílicos para hidrofílicos. Isso é importante porque um herbicida solúvel em água associar-se-ia com porções hidrofílicas da folha e não entraria nas regiões lipofílicas, enquanto os herbicidas solúveis em óleo preferencialmente associar-se-iam com regiões lipofílicas (HARTZLER, 2018a).

A maioria dos herbicidas pós-emergentes tem uma característica em comum que facilita o movimento através de partes de plantas com características químicas completamente diferentes. Os herbicidas pós-emergentes são tipicamente ácidos fracos. A maioria desses herbicidas tem um grupo ionizável (como, por exemplo, um grupo ácido carboxílico COOH) como parte integrante da molécula. Embora existam herbicidas que se dissociam como bases fracas (atrazina, por exemplo), a maior parte dos herbicidas se dissocia como ácidos fracos. Eles têm a capacidade de adquirir ou doar íons de hidrogênio, dependendo do pH da solução em que estão (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011).

Quando os ácidos fracos estão em soluções neutras ou alcalinas, eles doam um íon de hidrogênio à solução e o herbicida assume uma carga negativa. Nesse estado, o herbicida é hidrofílico e é bem adequado para o transporte nas partes aquosas da planta (citoplasma, cutina). Se um herbicida ácido fraco é colocado em uma solução ácida, ele pega íons de hidrogênio da solução, neutralizando assim a carga e aumentando a natureza lipofílica do herbicida. No estado lipofílico, o herbicida é bem adequado para o transporte através da cutícula ou da membrana celular (HARTZLER, 2018a).

Dentro da planta, existem gradientes de pH, que são estabelecidos para conduzir numerosos processos fisiológicos. As plantas têm proteínas transportadoras especializadas que bombeiam íons de hidrogênio do citoplasma através da membrana celular para espaços intercelulares. Isto eleva o pH (alcalino) do citoplasma, ao passo que reduz o pH (ácido) da solução fora da célula. Com isso, herbicidas ácidos fracos fora da célula adquirem íons de hidrogênio e se tornam lipofílicos, aumentando sua capacidade de se mover através da membrana celular (HARTZLER, 2018a).

Neste caso, abaixo de determinado pH, estes herbicidas apresentam predominantemente carga líquida zero, ao passo que acima deste pH, predomina a forma aniônica (dissociada). O pH no qual a dissociação é máxima (isto é, 50% da molécula está numa forma e 50% está em outra) é denominado pKa. O pKa depende do grupo químico que se dissocia na molécula do herbicida. Um exemplo típico de herbicida que se dissocia como ácido fraco é o 2,4-D (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011).

O lado externo aquoso das células tem um pH mais baixo do que o lado interno. Esta diferença de pH é criada pela ação da bomba de íons H+/ATPase. Dependendo do pKa do grupo ionizável do herbicida, um equilíbrio será estabelecido entre a forma ionizada (dissociada, mais solúvel em água) e a forma protonada (não-dissociada, mais lipossolúvel) em cada lado da membrana (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011).

Por causa da diferença de pH entre o lado interno e o lado externo da célula, a forma protonada será mais abundante no lado interno. A forma protonada prontamente se difunde do lado externo para o interior da célula onde o pH é mais básico (alcalino) tornando-se ionizada. A forma ionizada (solúvel em água) tem dificuldade para se difundir para fora da célula (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011). Esse acúmulo de ácidos fracos dentro das células é chamado de efeito de aprisionamento de íons, do inglês “*íon-trap effect*” (Figura 1). Essa perda do íon hidrogênio do herbicida, uma vez atravessada a membrana, aumenta sua solubilidade em água e facilita o movimento no citoplasma para o local de destino (HARTZLER, 2018a).

O glifosato é uma exceção ao mecanismo de aprisionamento de íons de ácidos fracos. O glifosato existe como ânions monovalentes e divalentes em condições fisiológicas de pH porque seus valores de pKa variam de 2,2 a 2,6 (pK1), 5,5 a 5,9 (pK2) e 10,1 a 10,9 (pK3). A absorção de glifosato mostrou um aumento linear na absorção com o aumento do concentrações de glifosato e não se acumulou, contrariamente ao esperado de se ter uma concentração maior absorvida quando comparado ao meio externo. A membrana plasmática aparentemente apresenta uma barreira para absorção e acumulação de glifosato como um ácido fraco (STERLING, 1994)

Em resumo, a absorção de herbicida pelas folhas é impulsionada pelo gradiente de concentração entre a superfície foliar e o interior das folhas. Para ser absorvido pela folha, o herbicida deve ser capaz de se mover através de substâncias lipofílicas e hidrofílicas. A capacidade dos ácidos fracos de mudar sua polaridade dependendo do pH é um fator crítico no processo de absorção. As superfícies foliares das plantas daninhas variam amplamente e influenciam na retenção de gotas de pulverização e na penetração de herbicidas (HARTZLER, 2018a). Desse modo, aditivos e desenvolvimento de formulações são essenciais para aumentar a retenção, melhorar o movimento e absorção do herbicida através da cutícula.

Infelizmente nós não entendemos como as plantas respondem ao clima de forma suficiente para fazer recomendações precisas sobre o ajuste dos parâmetros de aplicação de herbicidas. Tentativas foram feitas para desenvolver equações simples para orientar as decisões de gestão, levando em conta, por exemplo, a umidade relativa e a temperatura. Os tipos de aditivos de pulverização usados ou as doses de herbicidas são ajustados de acordo com a soma desses fatores. Porém, enquanto este tipo de sistema baseia-se em princípios fisiológicos sólidos, respostas reais da planta ao ambiente são muito mais complexas (HARTZLER, 2018a).



Figura 1 – Modelo de “aprisionamento de íons” mostrando que ácidos fracos podem ser concentrados no interior da célula. (1) Bombas de íons hidrogênio ATPase movem o H+ para fora da membrana plasmática, mantendo um baixo pH (alta concentração de H+) ou meio ácido do lado de fora e um alto pH (baixa concentração de H+) ou meio básico dentro da célula. (2) O baixo pH externo favorece a conversão de um herbicida na forma iônica (R-COO-) para a forma não-iônica lipofílica (R-COOH). (3) A forma R-COOH rapidamente se difunde através da membrana plasmática. (4) Quando entra em contato com o meio interno mais básico, o R-COOH é convertido de volta a R-COO-, que não se difunde pela membrana plasmática e fica preso dentro do citoplasma.

## Herbicidas aplicados no solo

Os herbicidas são absorvidos pelas raízes da mesma maneira que as plantas absorvem nutrientes e água e eles são movidos pela planta inicialmente pelo xilema (DUNCAN, 2018). O herbicida dissolvido na água é absorvido por sementes, raízes ou plântulas em emergência pois essas estruturas absorvem a água do solo. Assim, a absorção é um processo passivo (HARTZLER, 2018b). Já que a entrada dos herbicidas nas raízes é a combinação do fluxo de massa de água no solo e da difusão do herbicida ao longo do gradiente de concentração, é plausível que as pontas das raízes constituam o principal local de entrada dos herbicidas nas raízes (DEVINE et al., 1992).

Pesquisas com herbicidas e com uma variedade de outros compostos mostrou que as estrias de Caspary não são uma barreira significativa à entrada da maioria dos pesticidas. Embora pode-se existir rotas diretas de entrada onde a endoderme não é contínua (raízes secundárias) ou onde ocorreu dano mecânico, é mais provável que os herbicidas entrem nas células da endoderme diretamente por difusão (DEVINE et al., 1992).

A maioria dos herbicidas precisa estar na solução do solo para alcançar as raízes e entrar no tecido. Herbicidas voláteis podem ser uma exceção, pois eles podem difundirem-se no solo na forma gasosa. Entretanto, a superfície da raiz é geralmente hidratada e provavelmente os herbicidas dissolvem-se na água ao redor da raiz antes de penetrarem no tecido vegetal. Mas é possível que em condições muito secas o herbicida entre diretamente na forma gasosa (DEVINE et al., 1992).

Para herbicidas aplicados no solo, é necessário ressaltar a importância da adsorção, limitando tanto o movimento do herbicida no solo quanto sua disponibilidade para a planta (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991). Grande parte do herbicida presente no solo está ligado aos coloides (argila, matéria orgânica), e este herbicida não é prontamente disponível para as plantas quando comparado ao herbicida presente na solução do solo (HARTZLER, 2018b).

A adsorção de herbicidas não ionizados no solo é principalmente devida ao particionamento na matéria orgânica do solo, por isso, as taxas recomendadas para herbicidas aplicados no solo são frequentemente mais altas para solos contendo muita matéria orgânica, a fim de compensar a disponibilidade reduzida. A adsorção é mais forte em solos secos, logo os herbicidas podem ser menos eficazes em climas muito secos (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991). Ou seja, condições que favorecem o movimento do herbicida na solução do solo tendem a aumentar a absorção pelas plantas (HARTZLER, 2018b).

A adsorção de herbicidas aos coloides do solo ocorre devido à atração entre cargas das superfícies coloidais do solo e da molécula de herbicida. Na maioria das situações, as cargas são relativamente fracas e, portanto, o processo é reversível. Um equilíbrio sempre é alcançado entre a quantidade de herbicida ligada aos coloides e a quantidade encontrada em solução. A razão entre herbicidas ligados ao solo e herbicidas livres é influenciada por vários fatores, incluindo as propriedades químicas do herbicida, características do solo e teor de água no solo. Herbicidas são mais ativos sob condições que favorecem o movimento para a solução do solo (HARTZLER, 2018b).

Para ser eficaz e seguro, um herbicida de pré-emergência deve ter propriedades que resultem na maioria do herbicida estar ligado aos coloides do solo com apenas uma pequena quantidade permanecendo em solução. Se a maioria do herbicida permanecesse em solução, o herbicida penetraria rapidamente no perfil do solo (lixiviação) ou ocorreria escoamento. A lixiviação de herbicidas pode causar dois problemas: 1) já que a maioria das plantas daninhas germinam na parte superior do solo, o movimento para fora desta zona resulta em ineficácia de controle; e 2) a lixiviação pode resultar em contaminação de lençóis freáticos. A maioria do herbicida aplicado à superfície do solo permanece na camada superior de 5 a 8 cm. Enquanto a maior parte dos herbicidas permanecem perto da superfície do solo, existem situações em que pequenas quantidades de alguns herbicidas podem lixiviar e alcançar lençóis freáticos (HARTZLER, 2018b).

## Características químicas que afetam a disponibilidade

Cada herbicida possui um conjunto único de características químicas que influenciam seu comportamento no solo. Três propriedades que podem ajudar a prever a disponibilidade e a mobilidade incluem: 1) solubilidade na água; 2) coeficiente de sorção (Kd) 3) meia vida do herbicida. As duas primeiras propriedades determinam quanto do herbicida será ligado e quanto ficará livre, enquanto a meia-vida se relaciona com a persistência do herbicida no ambiente. A solubilidade em água é uma medida de quanto um produto químico irá se dissolver na água, e normalmente é expressa em partes por milhão (ppm). Quanto maior a solubilidade, maior a quantidade de herbicida que se dissolve na água.

O coeficiente de sorção (Kd) é uma medida da tendência de um composto para se ligar a superfícies de partículas do solo (fase mineral). Ele é uma estimativa da tendência de partição do herbicida entre fase líquida e a fase sólida do solo (HARTZLER, 2018b) Quando essa constante é normalizada para o teor de carbono orgânico, é chamada de Koc.

Um método comum de determinação do Kd é colocar partes iguais de solo e água em um recipiente, adicionar uma pequena quantidade de herbicida e agitar completamente. O valor Kd representa a proporção de herbicida ligado aos coloides do solo comparado com o que fica livre na água. Assim, quanto maior o valor Kd, maior a adsorção a coloides do solo (Figura 2).



Figura 2 – Influência do coeficiente de sorção na disponibilidade do herbicida. Adaptado de Hartzler, 2018b.

Enquanto dois herbicidas estão presentes na mesma concentração (24 moléculas), três vezes mais herbicida com Kd de 7 está disponível para as plantas em comparação com o produto com um Kd de 24. É importante lembrar que essa relação é um equilíbrio: quando o herbicida é perdido de uma fase (degradação, absorção, etc.), ele passará da outra fase para manter o equilíbrio. Para a maioria dos herbicidas, o Kd e a solubilidade estão inversamente relacionadas. Assim, quando a solubilidade aumenta, a ligação ao solo diminui. Existem algumas exceções a essa regra, incluindo o paraquat e o glifosato, pois ambos são altamente solúveis em água, porém se ligam muito bem aos coloides do solo. Para a maioria dos herbicidas, o coeficiente de sorção está mais intimamente associado com a sua disponibilidade para as plantas do que a solubilidade em água, mas é importante considerar ambas as características. (HARTZLER, 2018b).

A meia-vida de um herbicida descreve o tempo que leva para 50% do herbicida virar compostos secundários. Por exemplo, se um quilo de um produto com meia vida útil de 90 dias é aplicado, esperamos que 0,5 quilos permaneça ativo 90 dias após aplicação. Após outros 90 dias, 0,25 quilos ainda permanecerão ativos no campo. A meia-vida de um herbicida varia com as características do solo e o ambiente. Por isso, ao comparar meias-vidas de diferentes herbicidas, é importante assegurar que as meias-vidas sejam determinadas condições semelhantes (HARTZLER, 2018b).

## Fatores que afetam o desempenho de herbicidas aplicados no solo

Vários fatores do solo influenciam a disponibilidade de herbicidas pré-emergentes. Um fator importante é a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. A CTC é uma medida da quantidade de sítios de adsorção presentes em um solo e baseia-se principalmente no conteúdo de argila e matéria orgânica. Para a maioria dos solos, o conteúdo de matéria orgânica influencia mais na adsorção do que o conteúdo de argila. À medida que a CTC aumenta, mais o herbicida pode se ligar aos coloides do solo e menos estará disponível na solução (HARTZLER, 2018b).

O pH do solo pode ter um efeito significativo na adsorção de muitos herbicidas. O pH é uma medida da disponibilidade de íons de hidrogênio (H+) em uma solução. Com a diminuição do pH para menos que 7 (condições ácidas) a concentração de íons hidrogênio encontrados na solução aumenta. Muitos herbicidas podem incorporar íons de hidrogênio em sua estrutura, alterando assim a carga da molécula. Em pHs do solo abaixo de 7, a atrazina, por exemplo, pode incorporar íons de hidrogênio da solução do solo, dando à atrazina uma carga positiva. Essa carga positiva aumenta a atração entre a molécula de herbicida e os coloides do solo carregados negativamente. Em solos com pH acima de 7, a maior parte da atrazina mantém uma carga neutra, assim, o herbicida é menos adsorvido e fica mais disponível para as plantas. A maior persistência da atrazina em pHs altos é devido ao fato do herbicida ser mais suscetível à degradação quando está vinculado aos coloides do solo do que quando está livre na solução do solo. Esta é a razão pela qual a persistência da atrazina é um problema maior em áreas com solos de pH alto do que em áreas com pH baixo. A adsorção e a persistência de várias sulfonilureias também é fortemente influenciada pelo pH do solo. A umidade do solo desempenha dois papéis importantes no desempenho do herbicida. Primeiro, a quantidade de herbicida em solução está diretamente relacionada ao teor de umidade do solo. A quantidade de “espaço” disponível para herbicidas entrarem em solução diminui à medida que os solos secam, então menos herbicida "livre" estará presente em solos secos. Sob condições secas, as plantas são expostas a menos herbicida e, portanto, são menos propensas a absorver concentrações tóxicas (HARTZLER, 2018b).

Falhas de controle de plantas daninhas frequentemente ocorrem em anos que a umidade do solo é limitada durante as primeiras semanas após o plantio, devido à redução da disponibilidade de herbicida. Quando a umidade do solo é restabelecida, o herbicida se dissociará dos coloides e retornará à solução do solo (HARTZLER, 2018b).

Herbicidas que são prontamente translocados pelo xilema e ativos nas folhas (inibidores da fotossíntese e inibidores de pigmento) podem controlar plantas daninhas estabelecidas ou causar danos a cultura logo após chuvas, devido à liberação do herbicida na solução do solo onde eles podem ser absorvidos pelas plantas (HARTZLER, 2018b).

Para ser eficaz, o herbicida também deve estar presente em uma profundidade do solo onde a maioria das sementes de plantas daninhas germinam. Na década de 1970, a incorporação do herbicida dentro desta zona foi tipicamente realizada utilizando incorporação mecânica. Com o aumento dos custos de energia e a adoção de sistemas com menos revolvimento do solo, a maioria dos agricultores começou a depender da chuva para fazer a incorporação do herbicida no solo. Um solo seco requer mais chuva do que um solo úmido, já que a chuva deverá molhar o solo seco antes que movimento significativo do herbicida ocorra. Existem diferenças relativamente pequenas entre herbicidas referentes à quantidade de chuva necessária para mobilizá-los dentro do perfil. Na maioria das situações, o tipo de solo e a condição de umidade determinam a exigência de chuva mais do que as características do herbicida (HARTZLER, 2018b).

Fatores que influenciam a disponibilidade de um herbicida no solo determinam quão eficaz um tratamento será. Portanto, uma compreensão do comportamento dos herbicidas no solo é útil no diagnóstico de problemas de desempenho no campo. Geralmente, as diferentes características químicas entre herbicidas são relativamente pequenas e, portanto, o tipo de solo e ambiente terá um impacto maior sobre o desempenho do que as especificidades do herbicida aplicado (HARTZLER, 2018b).

# Translocação de Herbicidas

Herbicidas radioativos têm sido utilizados há mais de meio século no estudo da absorção e translocação de herbicidas em plantas (NANDULA; VENCIL, 2015). Herbicidas radiomarcados permitem quantificação relativamente simples de absorção e translocação em plantas e continuam sendo a ferramenta mais comum para estudar o comportamento de herbicidas (KNISS et al. 2011).

Estudos de absorção de herbicidas usando radioisótopos geralmente são conduzidos em casa de vegetação ou câmaras com ambiente controlado (câmaras de crescimento) para reduzir a variabilidade e melhorar a reprodutibilidade do experimento. (NANDULA; VENCIL, 2015). O estudo com herbicidas radiomarcados também é um importante componente no estudo de mecanismos de resistência (PRESTON; WAKELIN, 2008; GALON et al., 2013; MORETTI; HANSON, 2016) e de eficácia de herbicidas em plantas resistentes ou não resistentes aos herbicidas (JOHNSTON et al., 2018).

A translocação é o processo de movimento de um herbicida do seu ponto de absorção até o sítio de ação. Alguns herbicidas (ex. glifosato) são móveis na planta (sistêmicos), enquanto outros são imóveis (ex. diquat, paraquat). O movimento na planta é principalmente pelo xilema e floema. O xilema é um tecido não vivo, oco, de parede espessa e tubular que movimenta água e nutrientes das raízes até todas as partes da planta. A translocação no xilema é o principal meio de mover os herbicidas absorvidos pelas raízes até as partes aéreas. A taxa de movimento de herbicidas no xilema é determinada pela umidade do solo e pela taxa de transpiração da planta (DUNCAN, 2018). Além disso, as rotas de absorção e translocação de herbicidas pelas plantas parecem estar muito relacionadas às características físico-químicas dos herbicidas. Entretanto, esse processo parece ser mais determinado pela lipolifilicidade dos herbicidas do que por qualquer propriedade específica da molécula como a sua forma ou a presença de algum grupo funcional. (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

Sem considerar precisamente o sítio de ação dos herbicidas, sabe-se que o transporte a curtas distâncias através da membrana celular é essencial para que os herbicidas cheguem até o seu sítio de ação. Se o transporte a longas distâncias pelo floema ou xilema é necessário ou não, depende tipo de aplicação (pré ou pós emergência) e da região da planta onde ocorre a ação do herbicida (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

O transporte de herbicidas nas plantas é ditado primariamente pela taxa com que os compostos conseguem transpor as membranas que encobrem o xilema e o floema. A lipofilicidade é medida pelo coeficiente de partição octanol-água (log Kow). A partição de compostos mais lipofílicos em partes da planta é um fator adicional que limita o transporte a longas distâncias desses compostos e isso é em função da lipofilicidade (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

Para compostos não lipofílicos ácidos fracos, se o pH difere em dois compartimentos separados por uma membrana (por exemplo, vacúolo – pH = 5,5; e o citoplasma – pH = 7,5), então existirá diferentes proporções de formas não-ionizadas e ionizadas nos dois compartimentos. A forma não-ionizada, por exemplo, irá cruzar a membrana mais rapidamente do que forma ionizada (Figura 1) (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

Os herbicidas que apresentam maior facilidade de penetração na membrana celular são os compostos não ionizáveis que apresentam log Kow de 0 a 3 (triazinas e uréias substituídas, por exemplo), os quais se movem principalmente pelo xilema. Compostos de maior lipofilicidade, como a trifularina, não são translocados devido à forte partição que sofrem no tecido vegetal (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011).

Os herbicidas que apresentam capacidade de movimentar-se pelo floema são normalmente ácidos fracos, os quais também se movimentam via xilema, sendo que o balanço entre os dois sistemas vasculares é o que determina a sua distribuição. Os herbicidas paraquat e diquat, por exemplo, movimentam-se pelo floema, mas em função do rápido dano que causam ao tecido vegetal, seu transporte é muito limitado (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011), principalmente se a planta estiver fotossintetizando ativamente no momento da aplicação (WEHTJE et al., 1991).

## Transporte das raízes até os ramos

**a. Compostos não ionizados.** Quando entram nas raízes pela apoplasto, os compostos não ionizados conseguem se mover através do córtex pelos espaços intercelulares e entram em equilíbrio com o citoplasma e vacúolo das células corticais. Entretanto, na endoderme, que é a bainha cilíndrica de células que envolve os tecidos vasculares das raízes, a via apoplástica é bloqueada pelas Estrias de Caspary. Assim, quando chegam nesse ponto, as moléculas de herbicida precisam entrar pelo simplasto para poder chegar até os vasos de xilema (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

**b. Ácidos fracos.** A translocação de muitos ácidos fracos depende de quão maior é a concentração nas raízes do que a concentração na solução externa. Dado que o acúmulo é dependente do pH do meio (solução nutriente ou água do solo), a translocação até os ramos depende da mesma forma do pH. Dado que os ácidos fracos normalmente possuem pKa = 3, eles serão ionizados no pH fisiológico e os ânions cruzam as membranas de forma lenta. Por isso, ocorre baixo transporte através da barreira da endoderme (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

A maioria dos herbicidas que se movem pelo floema e que correspondem a ácidos fracos, apresentam valores de log Kow entre 1 e 3, e valores de pKa entre 2 e 4 para suas moléculas não dissociadas. No entanto, existem outros ácidos, como os ariloxifenoxipropinatos, que apresentam valores de log Kow entre 3 e 4,5, os quais são mais lipofílicos e, portanto, apresentam mobilidade limitada no floema. Em geral, os compostos que apresentam alta polaridade (log Kow<0) e forte ionização (pKa<2), como o glifosato (log Kow=-2,77 a -3,22), são móveis pelo floema, embora quantidades importantes se movam pelo apoplasto (xilema). Na figura 3 observa-se o tipo de mobilidade que um herbicida poderia apresentar levando-se em conta sua ionização (pKa) e polaridade (log Kow) (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011). Deve ser notado que as divisões entre as categorias são de alguma forma arbitrárias e que mesmo moléculas fracamente transportadas podem ser úteis se eles tiverem uma alta atividade intrínseca (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).



Figura 3 – Relação entre dissociação e lipofilicidade requeridas para agrupar herbicidas quanto a sua capacidade de translocação nas plantas (OLIVEIRA JR.; BACARIN, 2011; DEVINE et al., 1992; BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

## Transporte após aplicação foliar

As propriedades físico-químicas dos herbicidas afetam a penetração através da cutícula. A influência das propriedades físico-químicas no movimento dos compostos através das cutículas parece ser similar à influência observada nas membranas, onde compostos de lipofilicidade intermediária (valores de log Kow de 1 até 3) parecem penetrar mais rapidamente. A absorção de herbicidas mais polares e mais lipofílicos podem, entretanto, aumentar muito com o uso de adjuvantes. Compostos ácidos são absorvidos devagar, presumivelmente pela baixa penetração dos ânions. Como consequência, eles são frequentemente aplicados como ésteres que entram na planta rapidamente e são metabolizados até o ingrediente ativo (ácido) novamente.

Herbicidas com várias estruturas e propriedades físicas são aplicados nas folhas com o uso de adjuvantes que aumentam a absorção e a disponibilidade para transporte pelo xilema e floema, mas não influenciam nos padrões de transporte (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

## Transporte pelo Xilema

Não importando se os herbicidas foram aplicados no solo ou nas folhas, os mesmos princípios gerais determinam o transporte pelo xilema. Dado que a barreira cuticular à penetração pode ser superada por uma formulação adequada, aplicações foliares são uma forma mais confiável para posicionar os herbicidas dentro das plantas. Uma vez que o herbicida passou a cutícula e está no tecido da folha, a redistribuição pelo xilema irá seguir o fluxo de água principal até as margens da folha e os espaços entre as nervuras (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

## Transporte pelo Floema

A maioria dos herbicidas pode entrar nos tubos de floema, entretanto somente os compostos que conseguem ficar no floema conseguem se mover de forma significativa. Compostos que escapam de forma fácil serão carregados para cima pela corrente do xilema que é muito mais forte (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991). A sacarose, para ser transportada pelo floema é transportada para os elementos crivados por carreadores específicos. Se os herbicidas não conseguem permanecer nos elementos crivados pelas suas características, acabam sendo transportados pelo maior fluxo do xilema (Figura 5).

A eficiência de transporte no floema é determinada por dois processos. O primeiro é a capacidade que os compostos têm de serem acumulados nas células do floema em relação às células do mesófilo foliar, por exemplo, pelo efeito de prisão de íons no caso de herbicidas ácidos fracos. O segundo fator é a quantidade pela qual os compostos são retidos nas células de floema durante o transporte (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

**a. Compostos não ionizados.** Compostos polares não ionizados teriam as limitadas taxas de penetração nas membranas que permitiriam o movimento pelo floema. Compostos mais lipofílicos cruzariam a membrana de forma muito rápida para serem movidos pelo floema, enquanto que compostos muito polares seriam incapazes de cruzar a membrana em uma quantidade suficiente para ter uma concentração significativa no floema (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

**a. Ácidos fracos.** A maioria dos herbicidas que se movimentam pelo floema são ácidos fracos. Devido ao relativamente alto pH do floema, os herbicidas ácidos fracos são ionizados e os ânions escapam somente de forma lenta pelas membranas que envolvem os elementos de tubo crivados do floema. Em geral, os compostos mais polares e mais ácidos são aqueles que melhor se movem por longas distâncias via floema (e.g. glifosato, imazapir) (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1991).

O balanço entre translocação pelo floema e pelo xilema determina o padrão de distribuição dos herbicidas. Segundo Oliveira Jr.; Bacarin, (2011), pode-se concluir que:

1. Os herbicidas diferem em relação aos seus padrões de translocação (Figura 4). Estas diferenças podem ser atribuídas a diferenças físico-químicas entre herbicidas ou aos fatores fisiológicos diferenciais dos herbicidas nos tecidos.
2. Mesmo os herbicidas considerados como altamente móveis pelo floema exibem algum movimento no apoplasto (Figura 5).
3. A translocação de um herbicida específico pode variar entre espécies de plantas. Em alguns casos isto pode ser atribuído a diferenças no metabolismo do herbicida, resultando em espécies moleculares com diferentes propriedades físico-químicas. É possível que tais diferenças sejam devidas a diferenças anatômicas ou fisiológicas entre espécies, particularmente em relação ao transporte pelo floema.



Figura 4 – Padrões de translocação de alguns herbicidas. Fonte: Oliveira Jr.; Bacarin, 2011.



Figura 5 – Diagrama mostrando a possível transferência de herbicidas e sacarose do simplasto através do apoplasto até o complexo de células companheiras/elementos crivados (CC-EC). Mostra-se que a sacarose se difunde a partir do mesófilo para o apoplasto de uma maneira similar ao herbicida, mas a presença de carreadores de sacarose nas membranas do complexo CC-EC favoreceria a rápida entrada de sacarose no floema. Consequentemente existe pouco movimento apoplástico de sacarose, mas maior translocação apoplástica de herbicidas. Fonte: Oliveira Jr.; Bacarin, 2011.

**Referências**

BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K. Pathways and mechanisms of transport of herbicides in plants. *In* **Target Sites for Herbicide Action**, KIRKWOOD, R. C. ed., 1991.

DEVINE, M.; DUKE, S.O.; FEDTKE, C. Foliar Abosorption of Herbicides. *In* **Physiology of herbicide action**. University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada. Pp xii+442 pp, 1992.

DUNCAN, C. **Factors affecting herbicide performance**. Herbicide Information. Techline Invasive Plant News, 2018. Acessado em: 14 de Agosto de 2018.

GALON, L.; FERREIRA, E.A.; ASPIAZÚ, I.; CONCENÇO, G.; SILVA, A.F.; SILVA, A.A.; VARGAS, L. Glyphosate translocation in herbicide tolerant plants. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 193-201, 2013.

HARTZLER, B. **Absorption of foliar-applied herbicides**. Integrated Crop Management. Iowa State University – Extension and Outreach. Acessado em: 14 de Agosto de 2018a.

HARTZLER, B. **Absorption of soil-applied herbicides**. Integrated Crop Management. Iowa State University – Extension and Outreach. Acessado em: 14 de Agosto de 2018b.

JOHNSTON, C. R.; EURE, P. M.; GREY, T. L.; CULPEPPER, A. S.; VENCILL, W. K. Time of Application Influences Translocation of Auxinic Herbicides in Palmer Amaranth (*Amaranthus palmeri*). **Weed Science**, v. 66, p. 4-14, 2018.

KNISS, A. R.; VASSIOS, J. D.; NISSEN, S. J.; RITZ, C. Nonlinear Regression Analysis of Herbicide Absorption Studies. **Weed Science**, v. 59, p. 601-610, 2011.

MORETTI, M. L.; HANSON, B. D. Reduced translocation is involved in resistance to glyphosate and paraquat in *Conyza bonariensis* and *Conyza canadensis* from California. **European Weed Research Society**, v. 57, p. 25-34, 2016.

NANDULA, V. K.; VENCILL, W.K. Herbicide Absorption and Translocation in Plants using Radioisotopes. **Weed Science**, Special issue, p. 140-151, 2015.

OLIVEIRA JR, R.S.; BACARIN, M. A. Absorção e translocação de herbicidas. *In*: OLIVEIRA JR. R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. (Org.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 1ed.Curitiba, PR: Omnipax Editora Ltda., v. 1, p. 215-242, 2011.

PLAZA, G.; OSUNA, M. D.; PRADO, R.; HEREDIA, A. Absorption and translocation of imazethapyr as a mechanism responsible for resistance of Euphorbia heterophylla L. biotypes to acetolactate synthase (ALS) inhibitors. **Agron. colomb**. v.24 n.2, 2006.

PRESTON, C.; WAKELIN, A. M. Resistance to glyphosate from altered herbicide translocation patterns. **Pest Management Science**, v. 64, p. 372-376, 2008.

ROGGENBUCK, F. C.; RICHARD F. BUROW, R. F.;PENNER, D. Relationship of Leaf Position to Herbicide Absorption and Organosilicone Adjuvant Efficacy. Weed Technology, v. 8, p. 582-585, 1994.

RUITER, H.; KEMPENAAR, C.; BLOM, G. Foluar absorption of crop protection agents: influence of cpa properties, formulation and plan species. Plant Research International B.V. Wageningen. **Report 77**, 2004.

STAGNARI, F. A review of the factors influencing the absorption and efficacy of lipholic and highly water-soluble post-emergence herbicides. **The European Journal of Plant Science and Biotechnology**, v. 1, p. 22-35, 2007.

STERLING, T. M. Mechanisms of Herbicide Absorption Across Plant Membranes and Accumulation in Plant Cells, **Weed Science**, v. 42, p. 263-276, 1994.

WEHTJE, G.; WILCUT, W.; MCF-UIRE, J.A.; HICKS, T.V. Foliar Penetration and Phytotoxicity of Paraquat as Influenced by Peanut Cultivar. **Peanut Science**, v. 18, p. 67-71, 1991.

WINKLE, M. E.; LEAVITT, J. R. C.; BURNSIDE, O. C. Effects of Weed Density on Herbicide Absorption and Bioactivity. **Weed Science**, v. 29, p. 405-409, 1981.