

Absorção e translocação de herbicidas

DRA. FABRÍCIA CRISTINA DOS REIS

PÓS-DOCTORANDA - CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA
AGRICULTURA

Comportamento de herbicidas nas plantas

- Seletividade nas culturas (inseticidas organofosforados)
- Resistência de plantas daninhas a herbicidas
- Eficácia de controle

OBJETIVOS

- Processos de absorção, translocação e metabolismo de herbicidas
- Fatores que afetam estes processos

Características físico-químicas dos herbicidas



Coefficiente de distribuição entre octanol-
água (kow)

$K_{ow} = 100$ $\frac{100}{1}$  Herbicida oleoso (lipofílico)
"amigo do óleo"

Alta adsorvidade à M.O.S. (interações hidrofóbicas)

$K_{ow} = 0,01$ $\frac{1}{100}$  Herbicida aquoso (hidrofílico)
"amigo da água"

Baixa adsorvidade à M.O.S. (alta solubilidade em água)

Fonte: Pedro J. Christoffoleti

Características físico-químicas dos herbicidas



K_{ow}

Normalmente
expresso em
 $\text{Log } K_{ow}$

Log K_{ow}	Lipofilicidade
< 0,1	Hidrofílico
0,1 a 1	Medianamente hidrofílico
1 a 2	Lipofílico
2 a 3	Muito lipofílico
> 3	Extremamente lipofílico

Características físico-químicas dos herbicidas

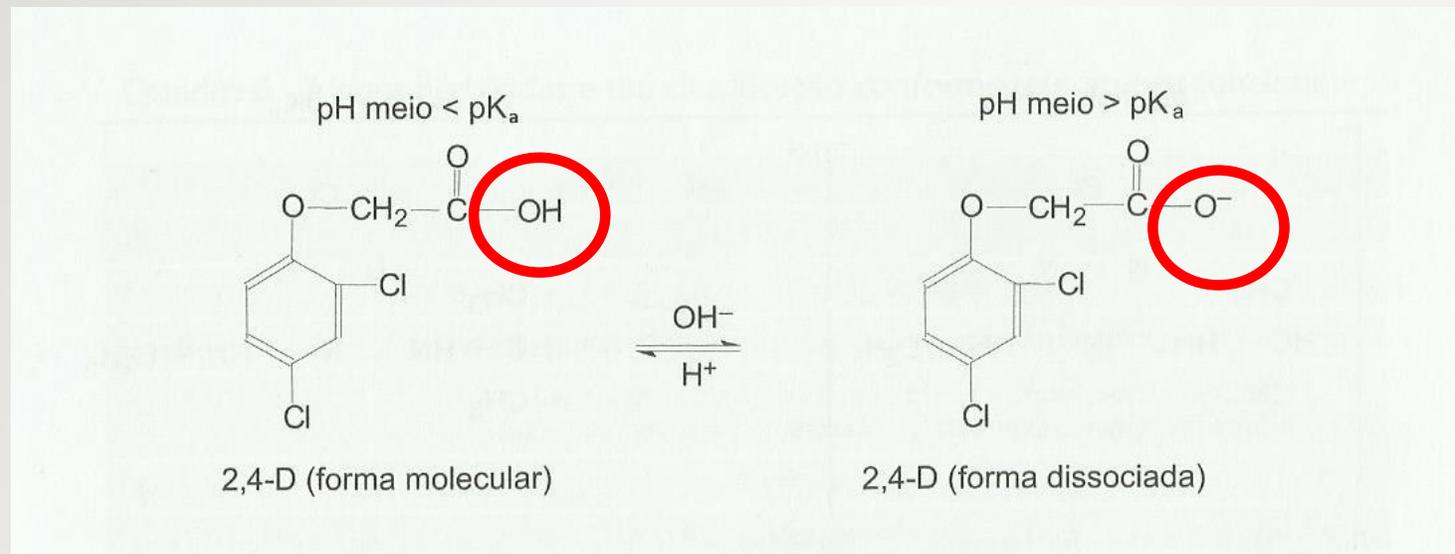
pK_a

Constante de ionização

Relacionada com a capacidade de moléculas se ionizarem na solução com diferentes pHs

Características físico-químicas dos herbicidas

- Ácidos fracos - capacidades de doar prótons e formar íons carregados negativamente.



pK_a do 2,4-D = 2,8

- **Forma aniônica**
→ **mais solúvel**

Absorção e translocação de herbicidas nas plantas

- Herbicidas de contato
 - Aplicação
- Sistêmico
 - São absorvidos e translocados a longas distâncias pela planta

- Herbicidas podem ser aplicados
 - Folha
 - Tronco
 - Solo

ABSORÇÃO FOLIAR

Volatilização

Lixiviação

Cristalização

Permanecer na superfície da folha

Penetração pela cutícula

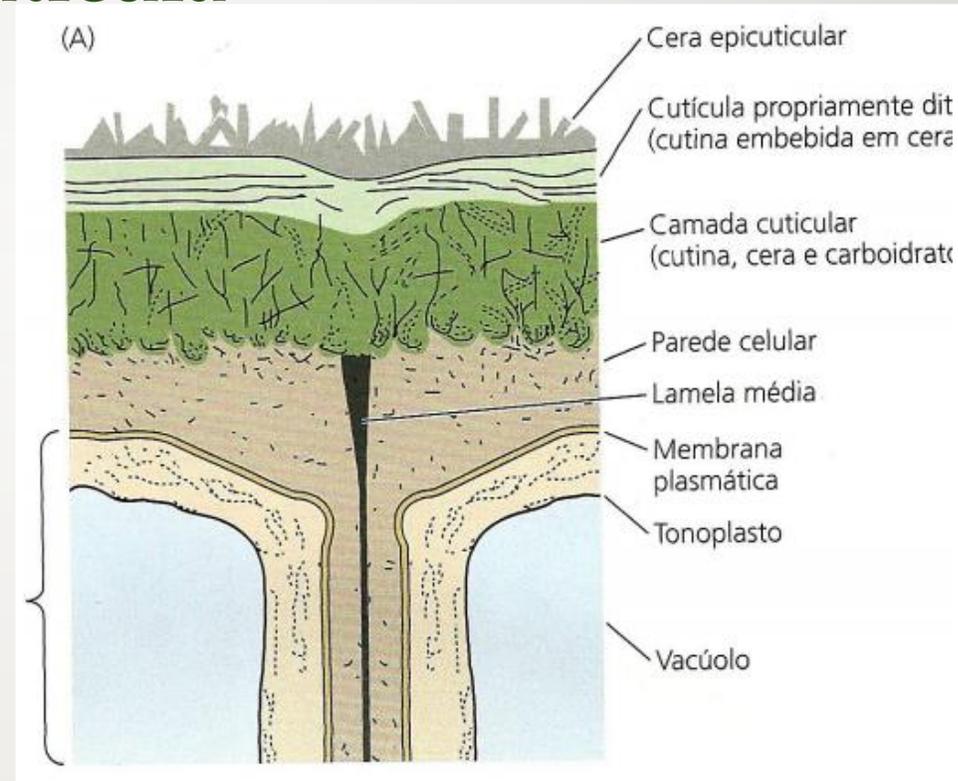
Translocação (simplasto/apoplasto)

Superfície foliar

- Cutícula vegetal ou membrana cuticular → camada fina e contínua predominantemente de material lipídico, que cobre as células epidérmicas da folha e funciona como interface entre planta e ambiente
 - Barreira mecânica
 - Proteção a danos mecânicos
 - Balanço hídrico
 - Evitar a entrada de poluentes e produtos químicos

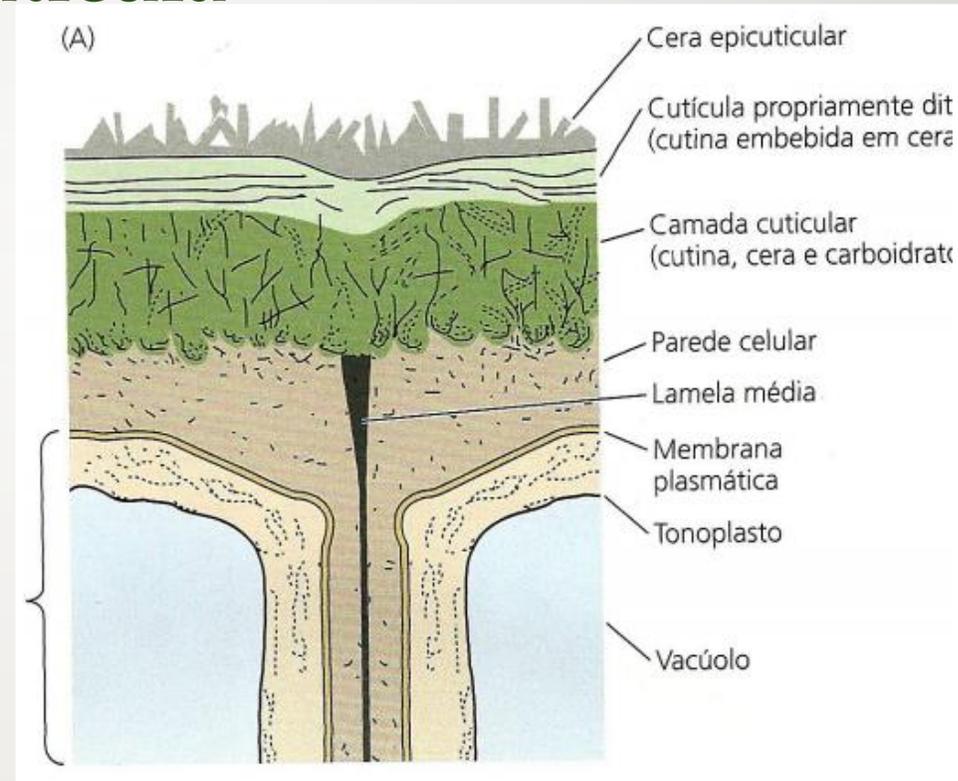
Superfície foliar - Cutícula

- Ceras epicuticulares
 - Amorfa, camadas (crostas) ou cristais de diferentes formas e tamanhos
 - forma depende da espécie e composição química
- Ceras embebidas

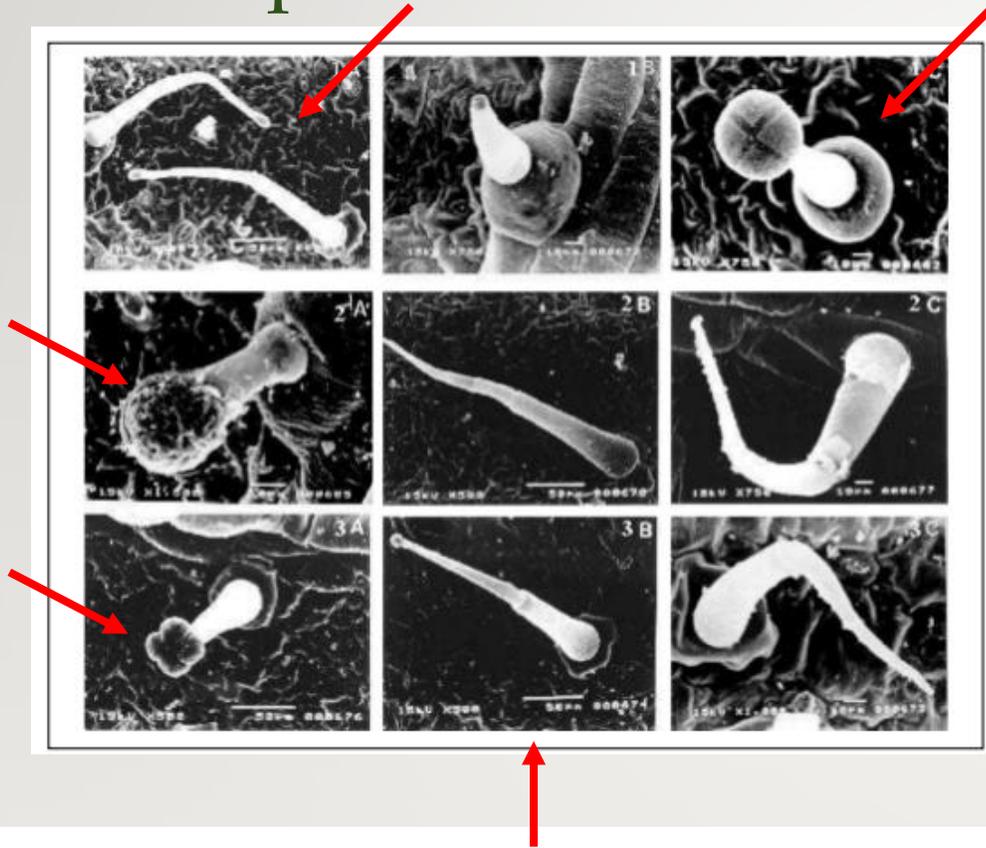


Superfície foliar - Cutícula

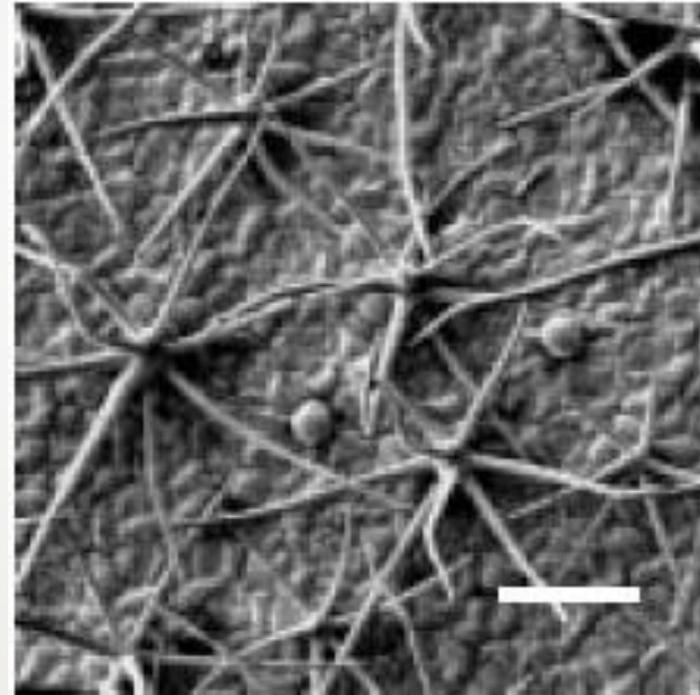
- Cutina: principal componente
 - polímero de ácidos graxos, porém com grupos carboxila e hidroxila
- Pectina: polissacarídeo
 - Filamentos dispersos na camada mais profunda da cutícula



Superfície foliar



Tricomas superfície foliar de plantas - *Lycopersicon* spp. (TOSCANO et al., 2001)

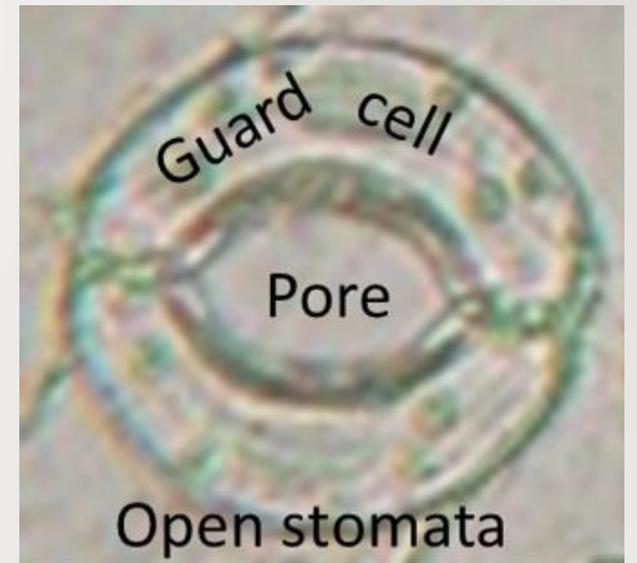


Tricomas estelares e glandulares na superfície de plantas - *Sida* spp. (ALBERT; VICTORIA FILHO, 2002)

Base tricoma → menor espessura da cera epicuticular

Superfície foliar

- Estômatos → absorção limitada
 - Superfície abaxial maior quantidade de estômatos
 - Células-guardas
- Estádio fenológico
 - Menor espessura da cutícula
 - Plantas mais novas absorvem mais



Absorção foliar - Fatores

- Características físico-químicas do produto
- Temperatura
- Incidência de luz
- Umidade relativa do ar
- Estádio fenológico das plantas



10:00 am

9:00 pm

Weed control with glyphosate applied at 10:00 am or 9:00 pm. *Abutilon theophrasti*

Fonte: Kansas State University

Absorção Radicular de herbicidas

- Raízes → responsáveis pela sustentação das plantas e absorção de água e nutrientes
- Epiderme sem cutícula → camadas suberificadas
- Via simplástica ou apoplástica
- Estrias de Caspary

Absorção Radicular de herbicidas

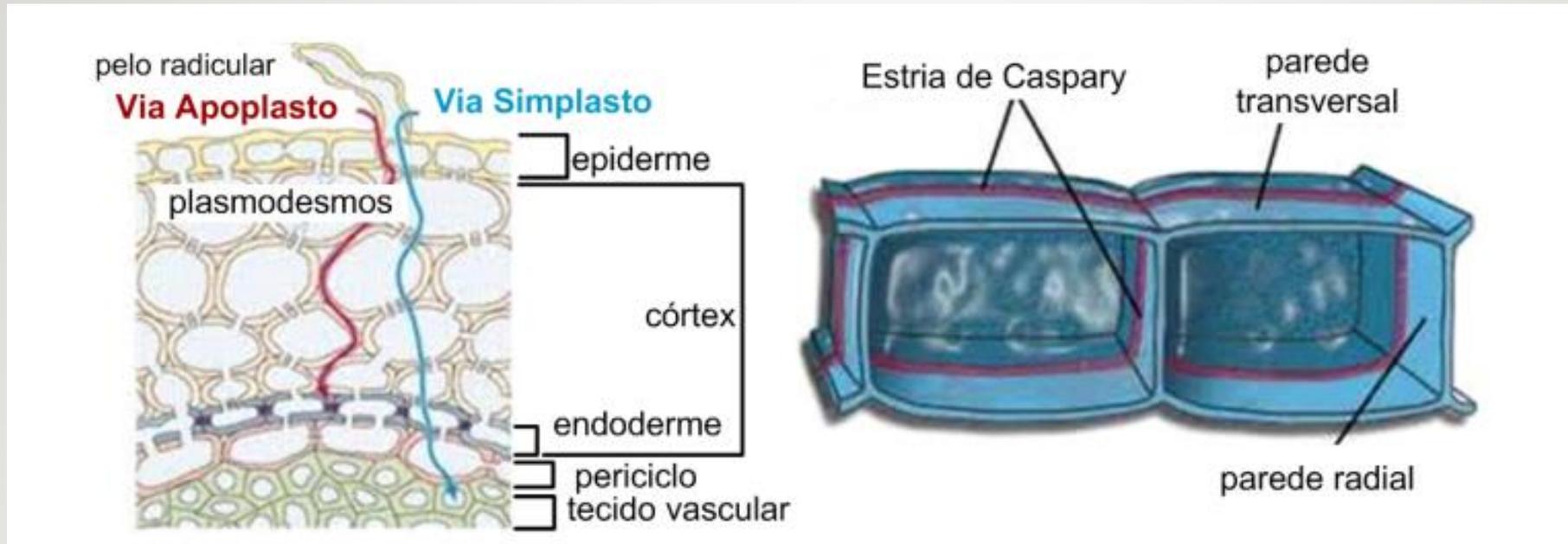


Figura. Corte longitudinal da extremidade da raiz, indicando o movimento pelo simplasto e apoplasto. À direita detalhe da endoderme, mostrando a Estria de Caspary.
Fonte: adaptado Oliveira e Bacarin, et al (2011)

* Estrias de Caspary não estão presentes nos células endodérmicas ápices radiculares de jovens e na região de raízes laterais em desenvolvimento

Absorção Radicular de herbicidas

- Depende:
 - Concentração produtos na solução do solo
 - Sorção aos colóides dos solos, deixam os produtos indisponíveis para absorção radicular
 - Raízes interceptadoras
 - Taxa específica de difusão pela membrana (K_{ow})
 - Transporte ativo

Absorção Radicular de herbicidas- Sorção

- Sorção dos herbicidas pelos coloides dos solos
- K_{ow}
 - $\text{Log } K_{ow} 1 \text{ e } 2 \rightarrow$ maior transporte para tecidos das plantas
 - $\text{Log } K_{ow} >4 \rightarrow$ sorvidos pelos coloides dos solos

Absorção pelo caule

- Depende características de crescimento e estágio desenvolvimento
- Plantas jovens ~ absorção foliar
- Plantas adultas → periderme (lenticelas)

Absorção pelo caule

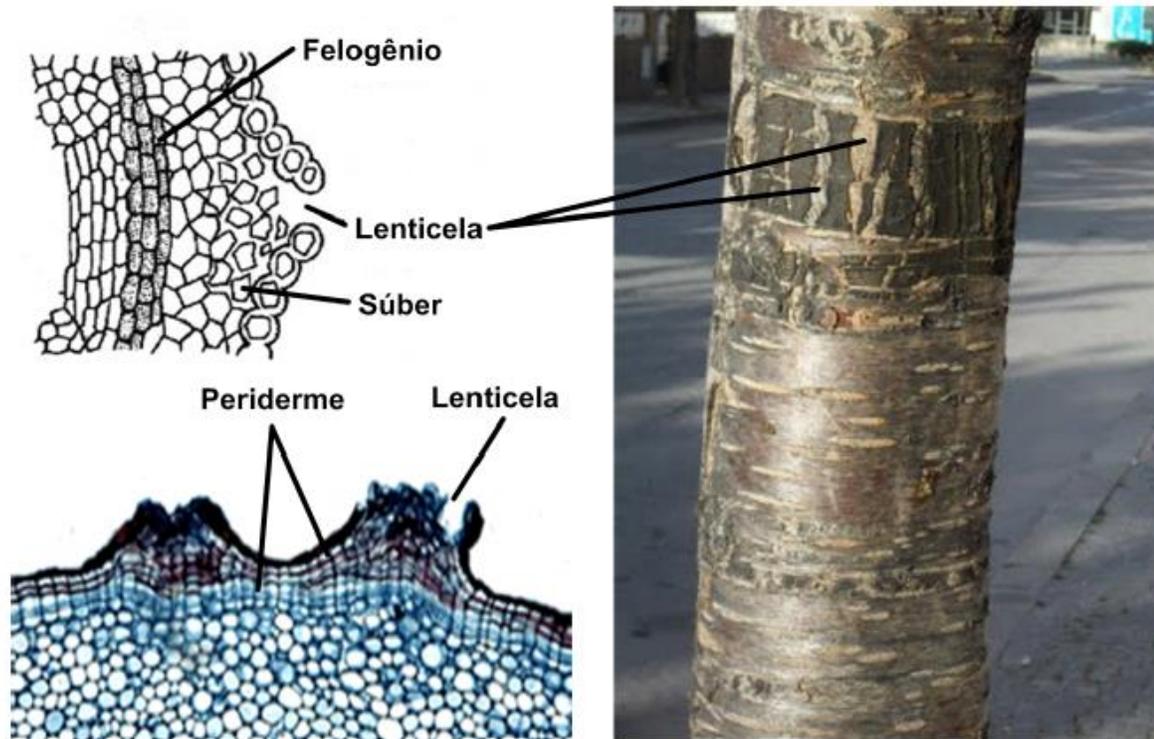
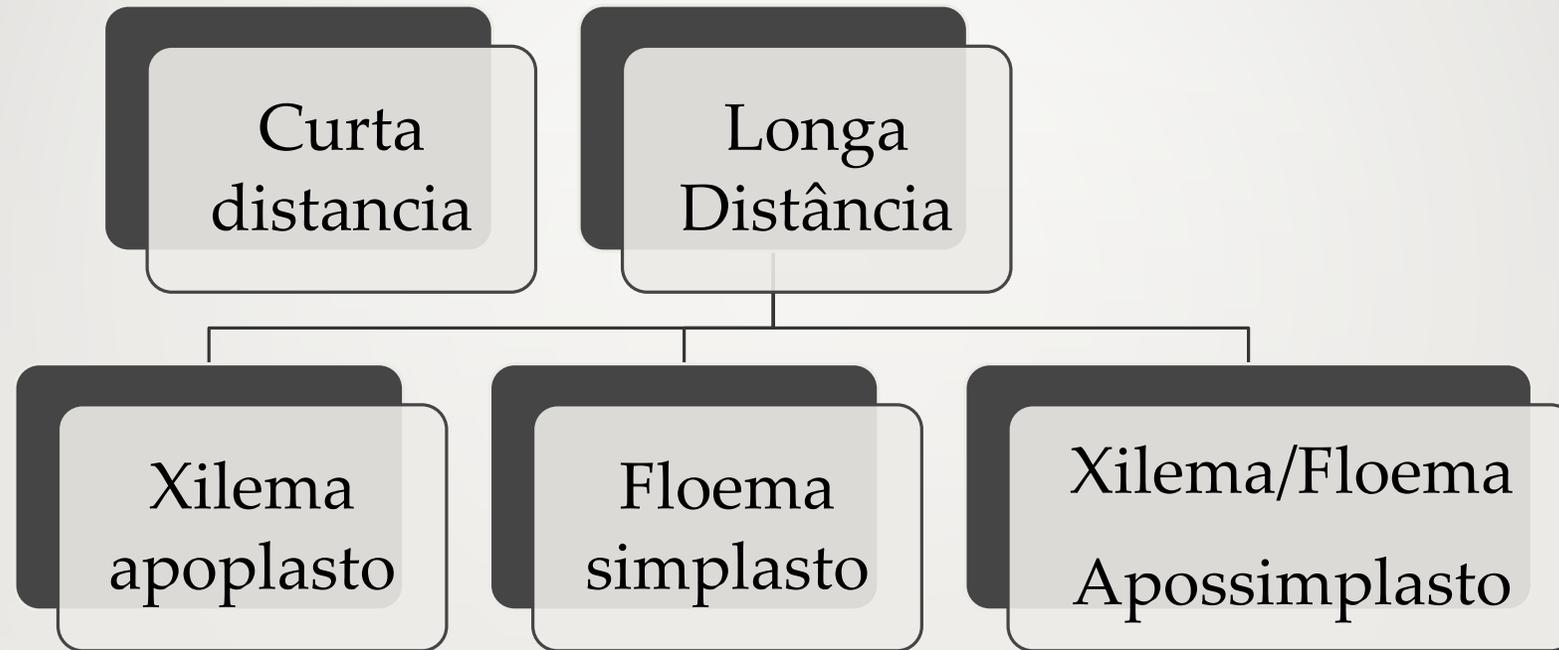


Figura 5. Acima à esquerda: resumo esquemático de uma lenticela. Fonte: Santos (2011). À direita: tronco de Cerejeira-do-Japão com lenticelas. Fonte: Reis (2011). Abaixo à esquerda: detalhe de lenticela do caule de *Sterculia* sp. Foto: Castro, N.M., Fonte: Castro (2011c).

Fonte: Oliveira e Bacarin, 2011)

Translocação de herbicidas nas plantas



Translocação de herbicidas nas plantas

- Longa distância – Xilema
 - Apoplástica
 - Transpiração da planta → UR, temperatura e teor de água no solo
 - Características do vaso condutor
 - Agroquímicos hidrofílicos

Translocação de herbicidas nas plantas

Absorção radicular e distribuição de ^{14}C -dithiopyr em *D. ischaemum*. (MCCULLOUGH et al., 2014)

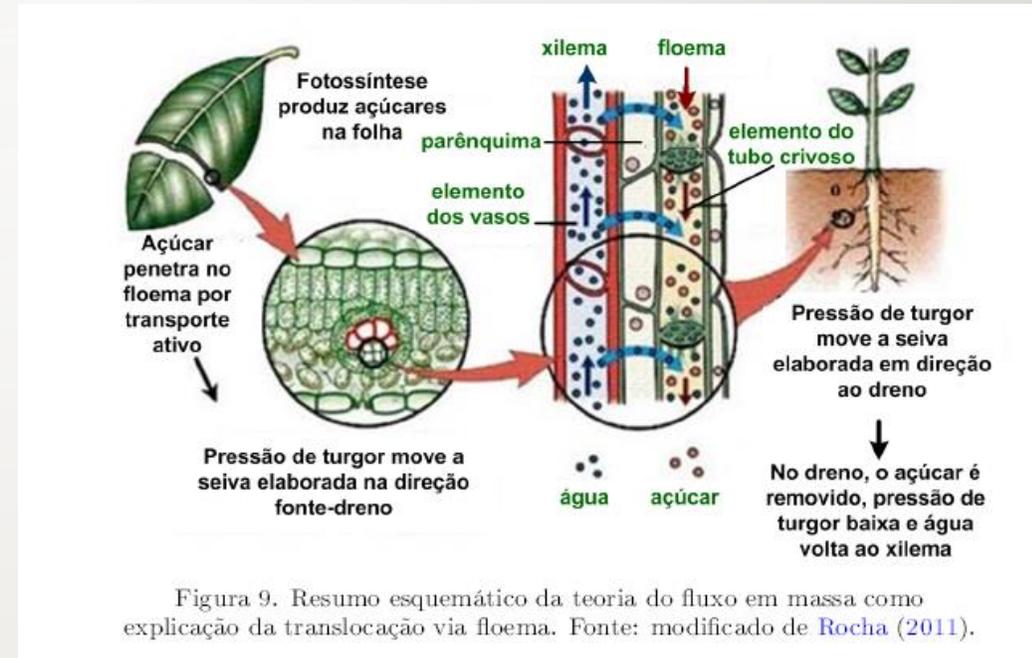
Temperature (day/night)	Total % applied	Roots	Shoots
15/10 C	4 NS	74*	26 *
30/25 C	3	65	35

NS: não significativo

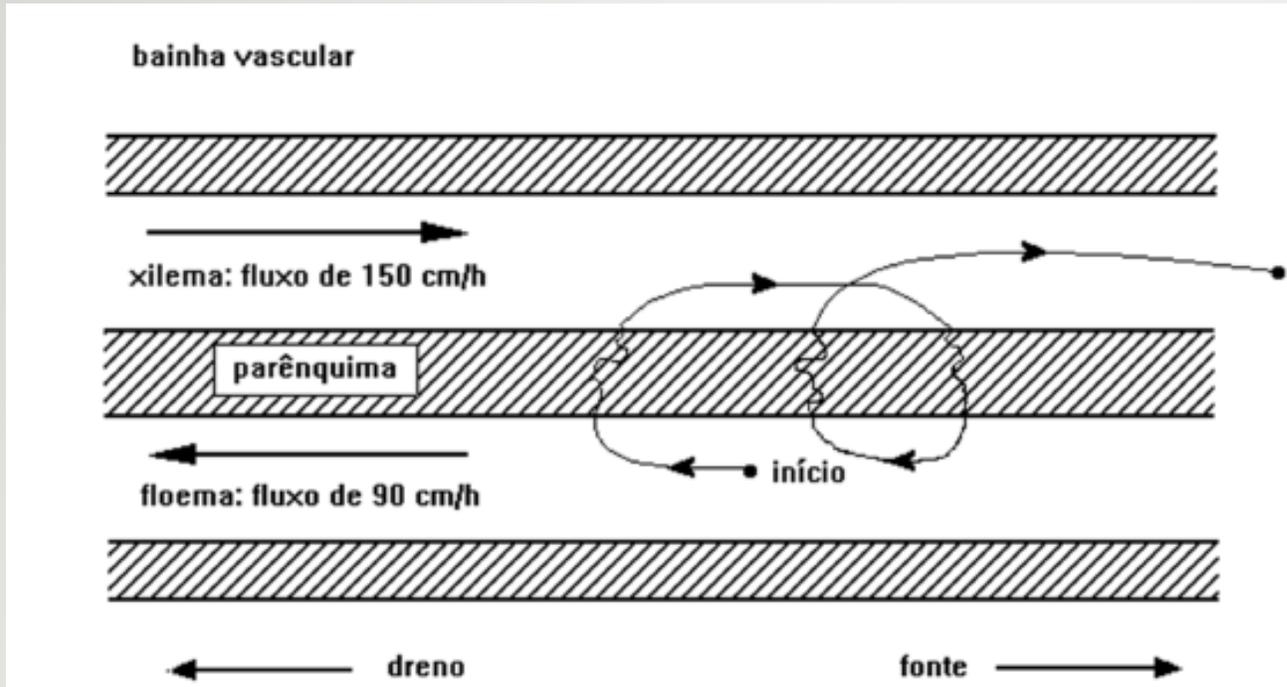
* $p < 0,05$

Translocação de herbicidas nas plantas

- Longa distância – Floema
 - Bidirecional
 - Fonte-dreno



Fonte: Oliveira e Bacarin

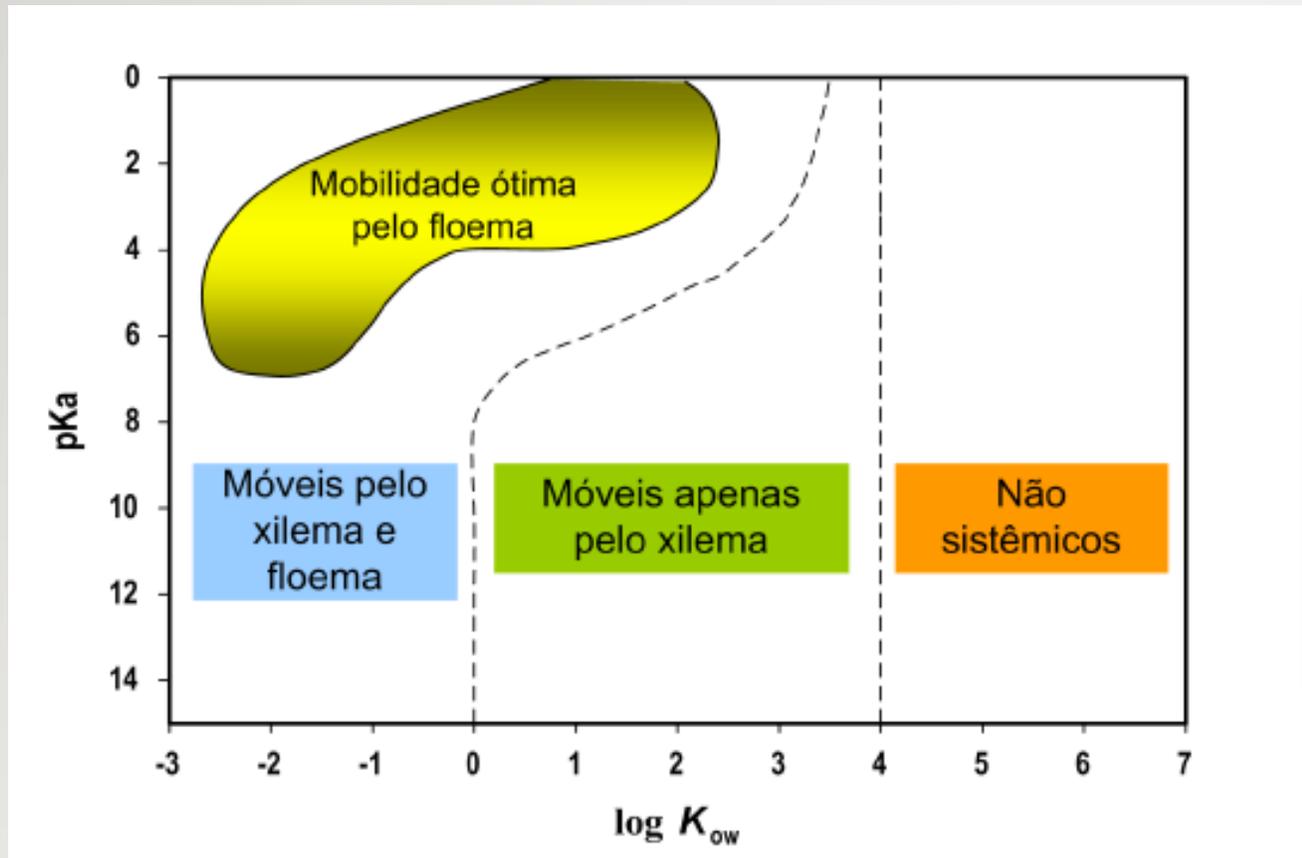


Translocação de herbicidas nas plantas

Diagrama mostrando o movimento de agroquímicos lipofílicos pelo xilema/floema e velocidade de transporte nos vasos condutores.
Adaptado de Oliveira (2011) Dan Hess (1985)

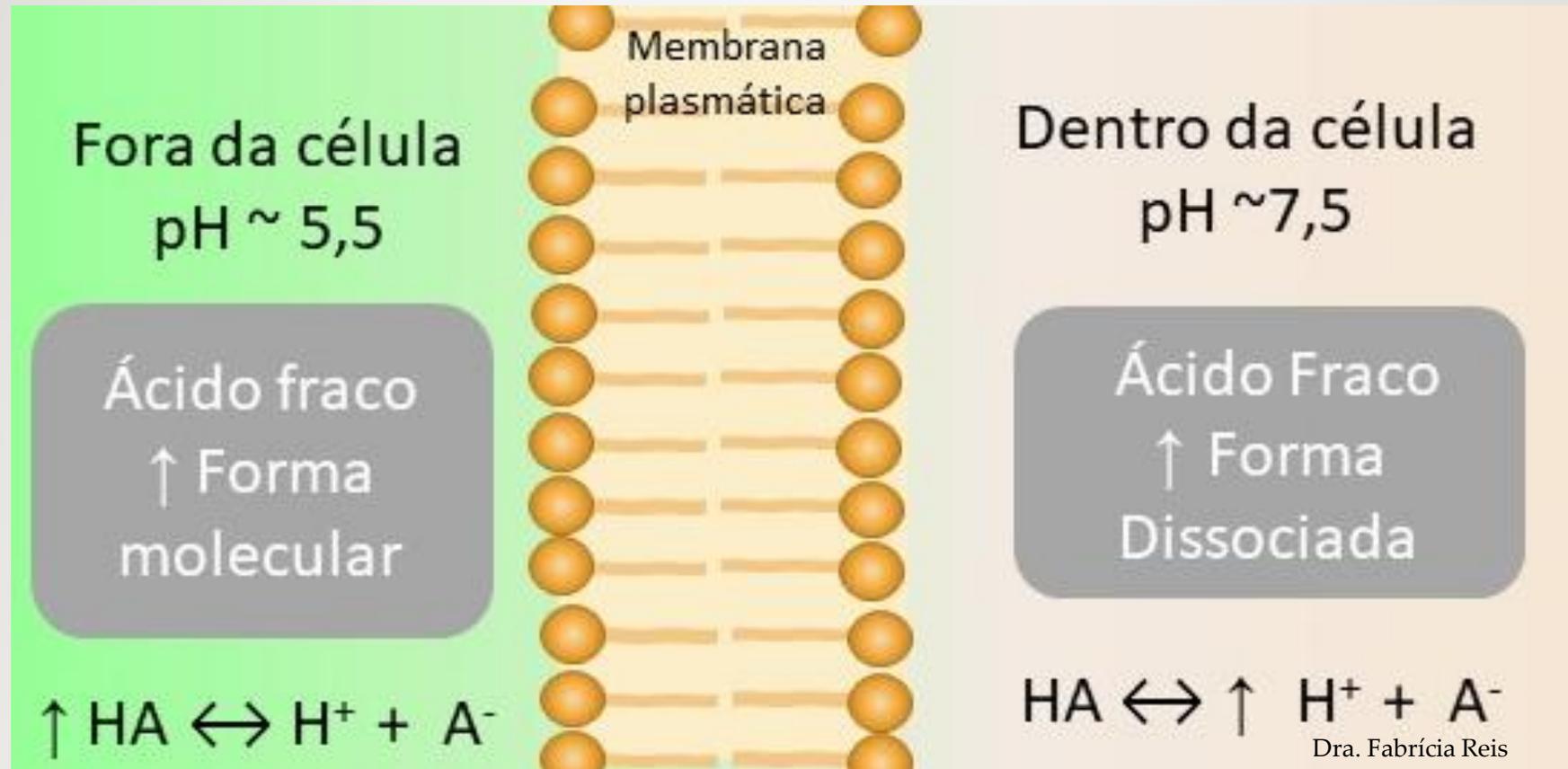
Log K_{ow}	Lipofilicidade
< 0,1	Hidrofílico
0,1 a 1	Medianamente hidrofílico
1 a 2	Lipofílico
2 a 3	Muito lipofílico
> 3	Extremamente lipofílico

Translocação de herbicidas nas plantas



Relação entre dissociação e lipofilicidade que indica a movimentação pelo floema, xilema ou ambos (Bromilow et al. 1990)

Translocação de herbicidas nas plantas

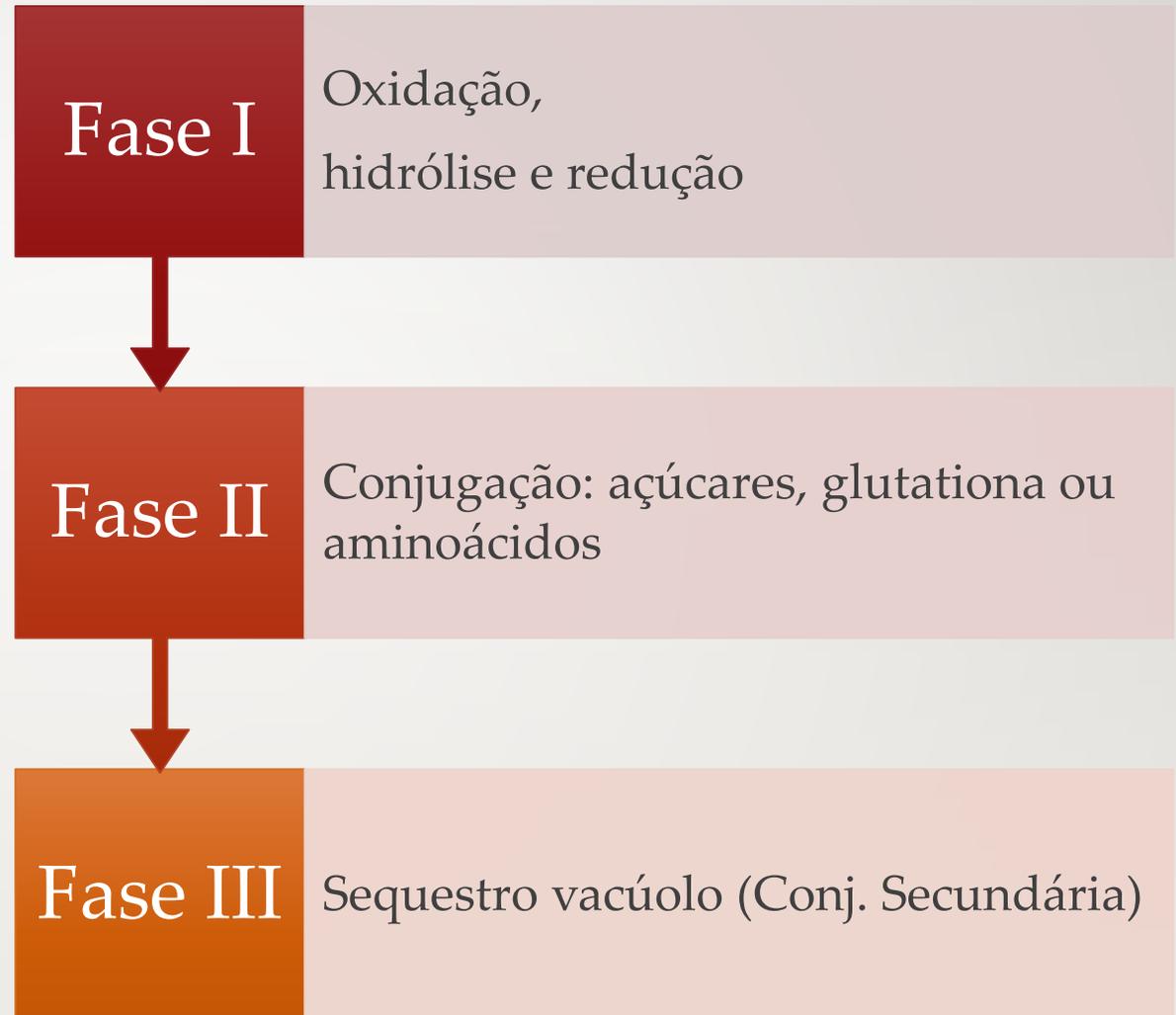




Metabolismo de herbicidas nas Plantas

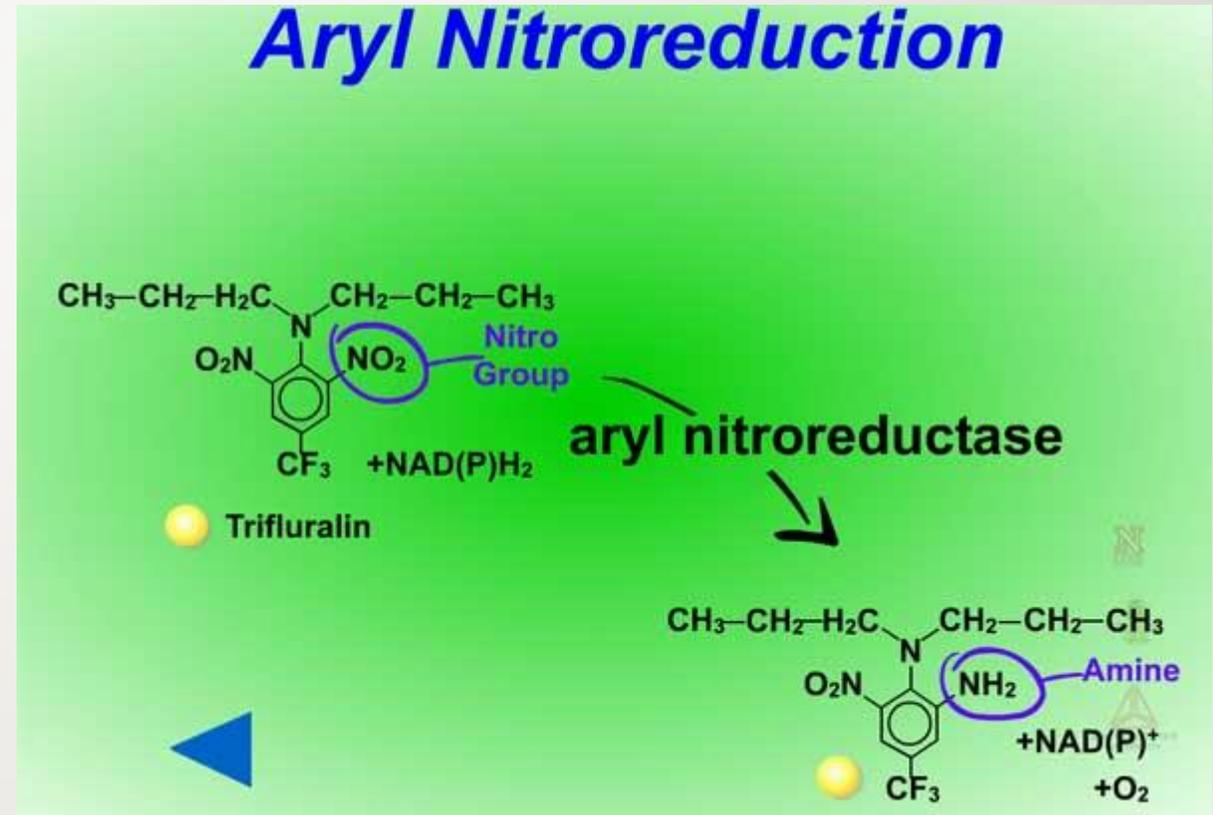
- Habilidade de alterar ou degradar a estrutura química por meio de reações

Metabolismo de herbicidas nas plantas



Metabolismo de herbicidas nas Plantas

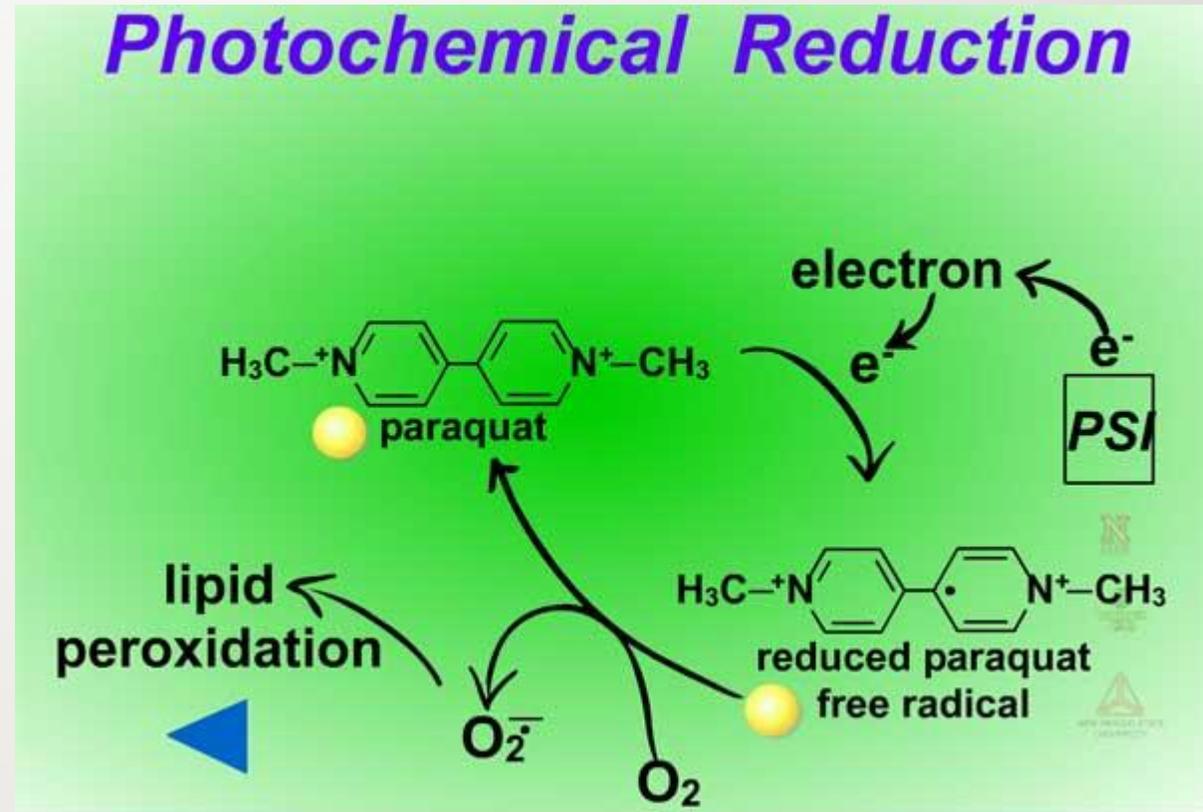
- Fase I
- Redução
 - Raras em plantas



Fonte: <http://passel.unl.edu>

Metabolismo de herbicidas nas Plantas

- Fase I
 - Redução



Fonte: <http://passel.unl.edu>

Metabolismo de herbicidas nas Plantas

► Fase I

► Hidrólise

► Comum

► Grupos éster, amina ou nitrila



Fonte: <http://passel.unl.edu>

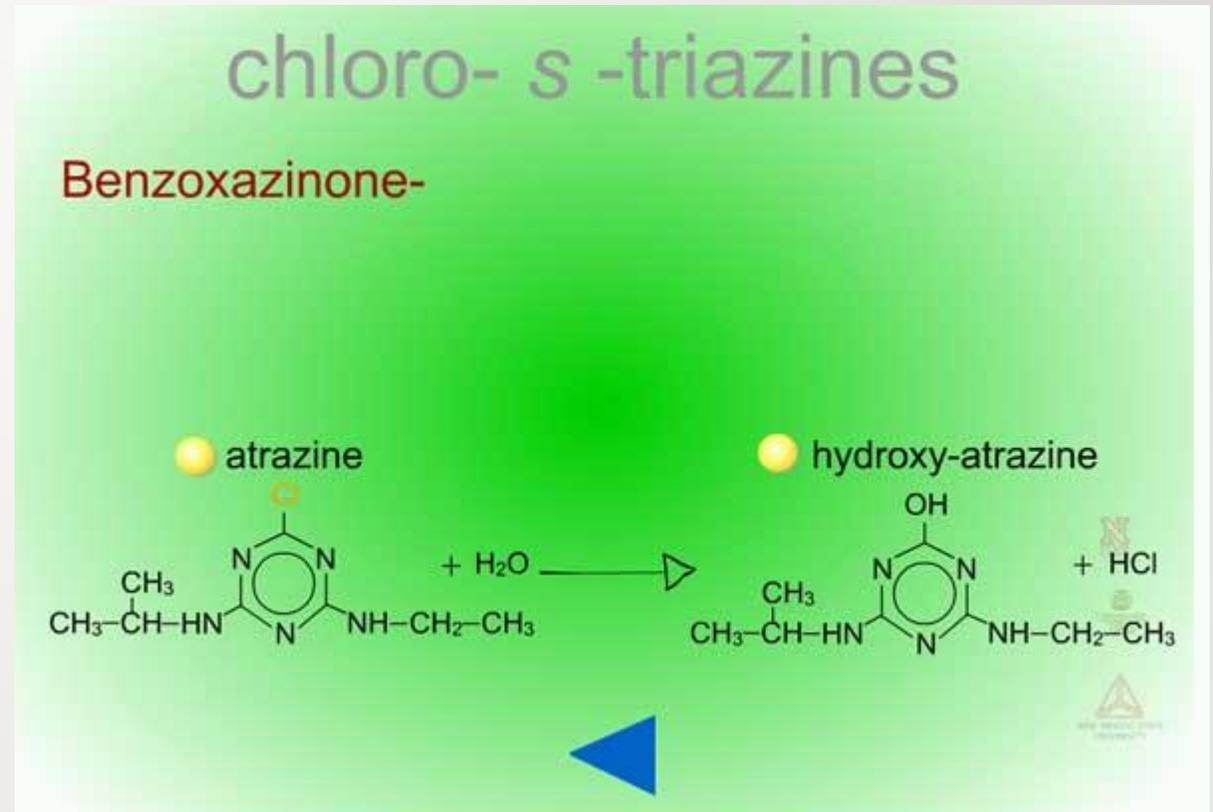
Metabolismo de herbicidas nas plantas

► Fase I

► Hidrólise

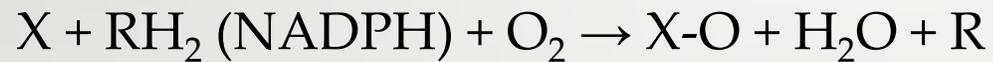
► Comum

► Grupos éster, amida ou nitrila



Metabolismo de herbicidas nas plantas

- Fase I
- Oxidação – citocromo P450 mono-oxigenase



oxidação, dealquilação, hidroxilação do anel aromático

Podem ser inibidas por inseticidas organofosforados

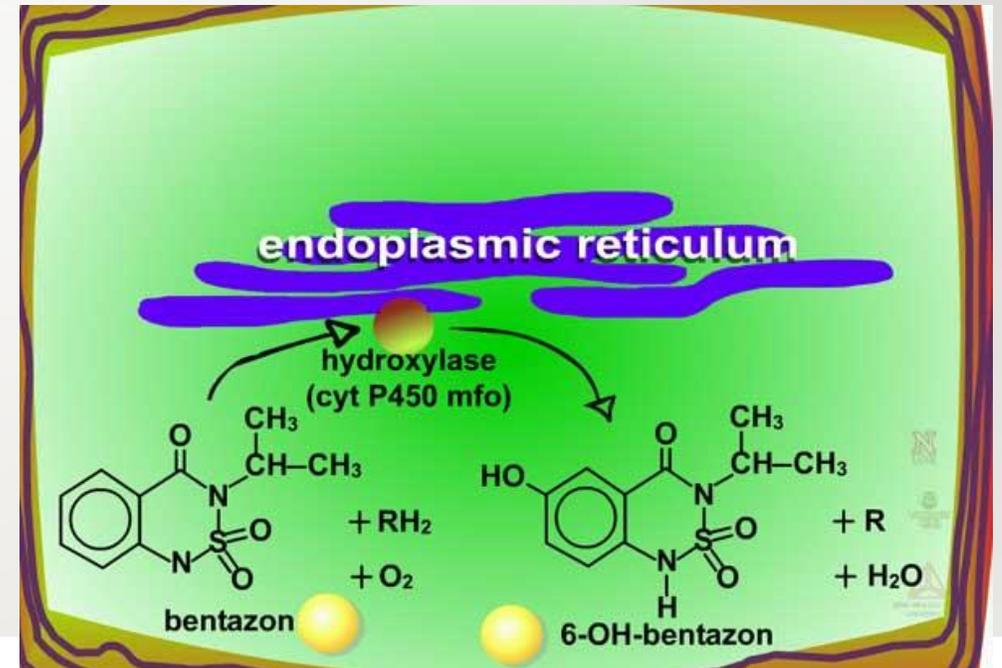


Figura. Hidroxilação aromática
Fonte: <http://passel.unl.edu>

Metabolismo de herbicidas nas plantas

- Fase II – conjugação
 - Compostos com maior peso molecular
 - aumento solubilidade em água
 - mobilidade reduzida

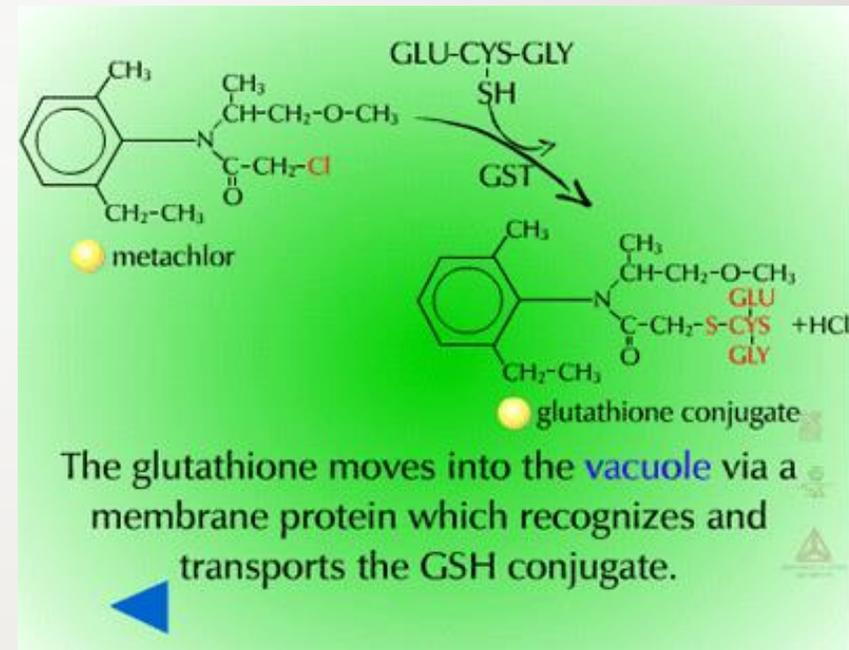


Figura. Exemplo de reação de conjugação é a adição de uma glutathione na molécula do agrotóxico. Esta reação é catalisada pela enzima Glutathione-S-Transferase. Fonte: <http://passel.unl.edu>

Metabolismo de herbicidas nas plantas

- Fase II – conjugação
 - Conjugação com glicose

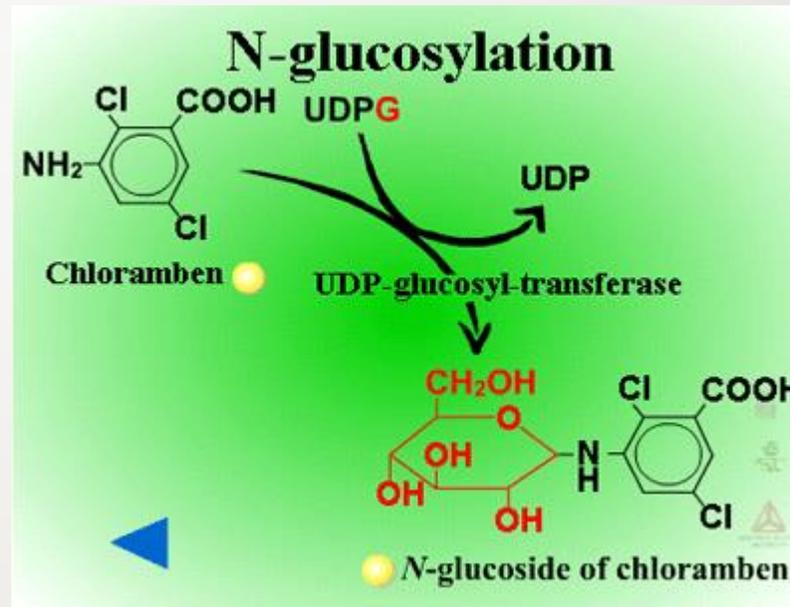


Figura. Os agroquímicos também podem ser conjugados com glicose. Este processo é catalizado pela glicosil-transferase.

Metabolismo de herbicidas nas plantas

► Fase III

Conjugação
secundária

Conjugado de açúcar

+

malonyl-CoA-
transferases

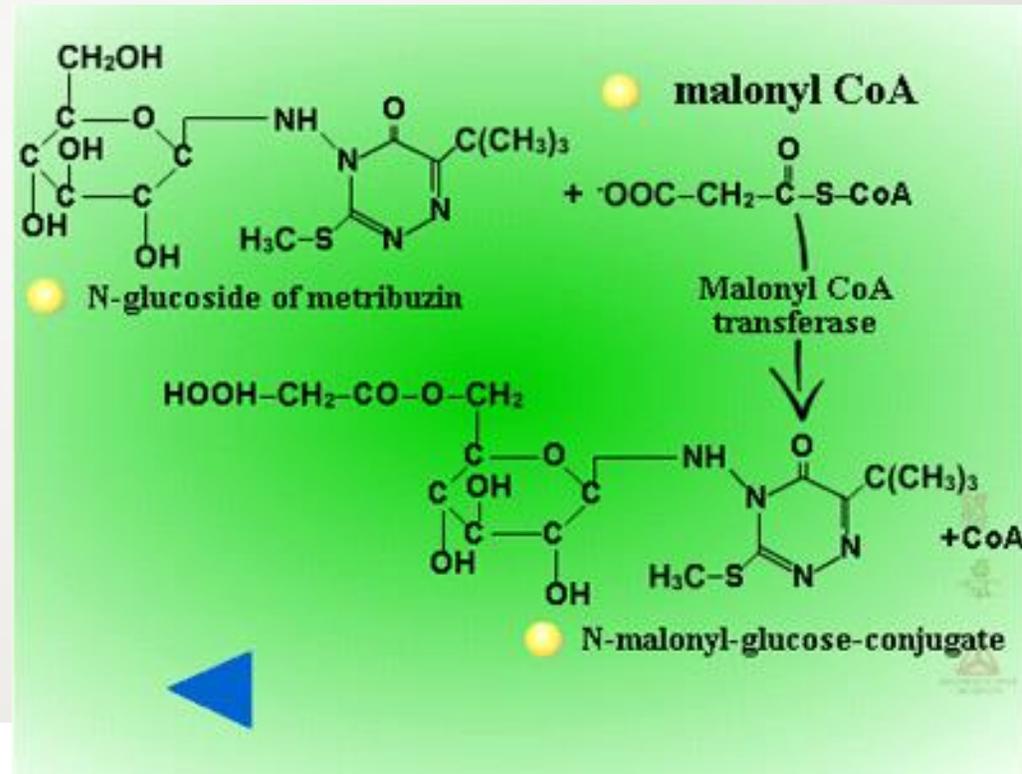
Ácido malonil



Aumento sequestro vacuolar

Metabolismo de herbicidas nas plantas

- Fase III
 - Conjugação secundária



Metabolismo de herbicidas nas plantas

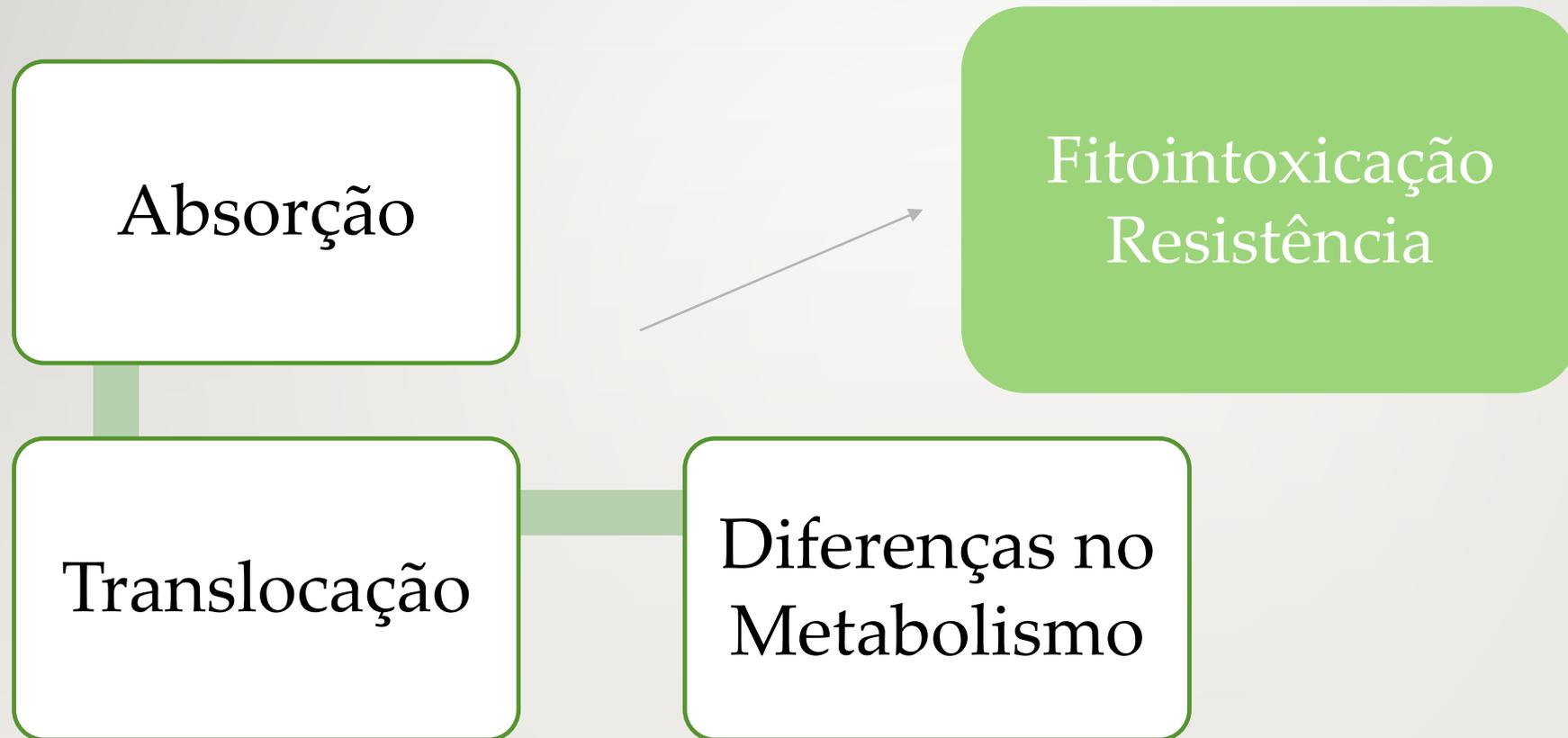
Sequestro no
vacúolo

Incorporação
na parede
celular

Fatores que afetam o comportamento de herbicidas nas plantas

- Características físico-químicas
- Características da superfície foliar, raiz, caule e estruturas jovens – estágio fenológico
- Características dos vasos condutores
- Condições edafoclimáticas

Comportamento de herbicidas nas plantas



Referências

- DALTRO, E. M. F.; ALBUQUERQUE, M. C. de F. e; FRANÇA NETO, J. de B.; GUIMARÃES, S. C.; GAZZIERO, D. L. P.; HENNING, A. A. Aplicação de dessecantes em pré-colheita: efeito na qualidade fisiológica de sementes de soja. *Revista Brasileira de Sementes*, v. 32, n. 1, p. 111–122, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-31222010000100013&lng=pt&tlng=pt>.
- DOUGLAS, M. R.; ROHR, J. R.; TOOKER, J. F. EDITOR'S CHOICE: Neonicotinoid insecticide travels through a soil food chain, disrupting biological control of non-target pests and decreasing soya bean yield. *Journal of Applied Ecology*, v. 52, n. 1, p. 250–260, fev. 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/1365-2664.12372>>.
- DUBEY, K. K. AND FULEKAR, M. H. Effect of pesticides on the Seed Germination of *Cenchrus setigerus* and *Pennisetum pedicellatum* as Monocropping and Co-cropping System: Implications for Rhizospheric Bioremediation. *Rom. Biotechnol. Lett.* (2011).16(1):5909–5918.
- G. Saladin, et al. Effects of fludioxonil and pyrimethanil, two fungicides used against *Botrytis cinerea*, on carbohydrate physiology in *Vitis vinifera* L. *Pest Management Science*, vol. 59, no. 10, pp. 1083–1092, 2003.
- HIRASE, K. AND MOLIN, W. T. (2002). Effects of MT-101 and NOP on germination and seedling growth of hemp sesbania and rice. *Weed Sci.* 50:386–391.
- M. Ahmed et al. , Side effects of benomyl (Fungicide) treatments on sunflower, cotton and cowpea plants. *Phyton*, vol. 23, pp. 185–195, 1983.
- MCCULLOUGH, P. E.; DE BARREDA, D. G.; SIDHU, S.; YU, J. Dithiopyr Behavior in Smooth Crabgrass (*Digitaria ischaemum*) as Influenced by Growth Stage and Temperature. **Weed Science**, v. 62, n. 1, p. 11–21, 20 mar. 2014. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0043174500013527/type/journal_article>.

Referências

- MONQUERO, P. A.; HIRATA, A. C. Si. Comportamento de Herbicidas nas Plantas. In: MONQUERO, P. A. (Ed.). Aspectos da Biologia e Manejo das Plantas Daninhas. São Carlos: Rima Editora, 2014. p. 145–166.
- OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263–304.
- RAJASHEKHAR, N., PRAKASHA AND MURTHY, T. C. S. Seed germination and physiological behavior of Maize (cv. Nac-6002) seedlings under abiotic stress (Pendimethalin) condition. *Asian J. Crop Sci.* 2012. 4(2):80–85.
- ROYALTY, R. N. et al. Plant growth promotion using 3-cyano 1-phenylpirazoles such as fipronil. United States Patent, dez. 1996.
- SKELTON, J. J.; MA, R.; RIECHERS, D. E. Waterhemp (*Amaranthus tuberculatus*) control under drought stress with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and glyphosate. **Weed Biology and Management**, v. 16, n. 1, p. 34–41, mar. 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/wbm.12092>>.
- UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Pesticide properties database. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 4 fev. 2017.

Dra. Fabrícia Cristina dos Reis

fabriciareis@msn.com