

Unidade 5

Comportamento de Herbicidas no Solo

Uso seguro e eficiente:

- duração de sua atividade
- persistência
- disponibilidade pra as plantas
- seletividade
- microflora e microfauna

Seu movimento e destino resultam das interações da natureza química do herbicida, sua formulação e dose, e o solo, por sua textura, estrutura, composição mineral e orgânica, pH, temperatura e umidade.

Comportamento e atividade biológica \Leftarrow natureza química
 \Leftarrow estrutura molecular



- tamanho da molécula
- ionização
- solubilidade em água
- lipossolubilidade
- polarização
- volatilização

- herbicidas catiônicos diferem dos ácidos, dos básicos e dos não-iônicos quanto ao seu comportamento no solo

- formulações

- doses, forma física e adjuvantes também poderão influenciar-

O destino no solo é governado por três processos:

1. Processos físicos
2. Processos químicos
3. Processos microbiológicos

Irão regular a disponibilidade para as plantas e a fitotoxicidade

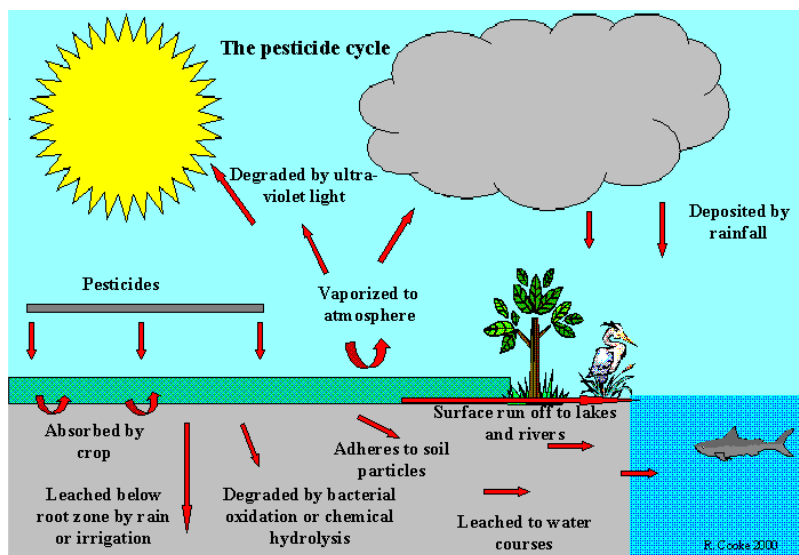
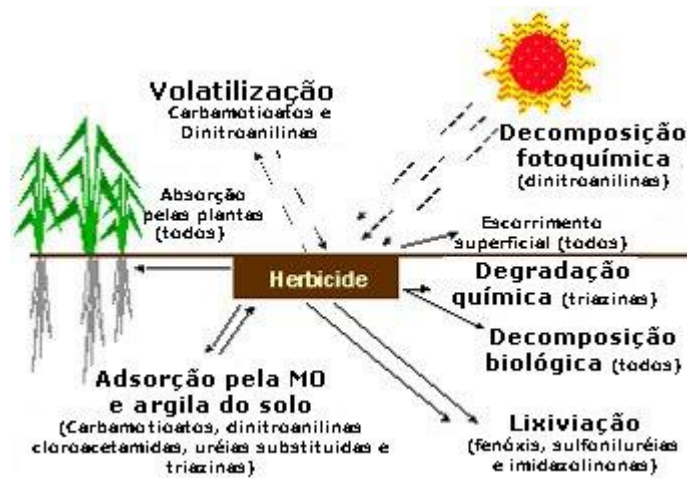


Tabela 1. Alvo inicial dos herbicidas aplicados em diferentes modalidades, nos sistemas de cultivo convencional e direto.

Modalidade	Sistema de cultivo	
	Convencional	Direto
Pré-semeadura	solo (PSI)	cobertura vegetal
Pré-emergência	solo	solo com palha
Pós-emergência	plantas daninhas	plantas daninhas
Pré-emergência/ Pós-emergência	Pré-germinado	
	água	

1. Processos físicos

1.1. Volatilidade:

acarreta: - redução no controle

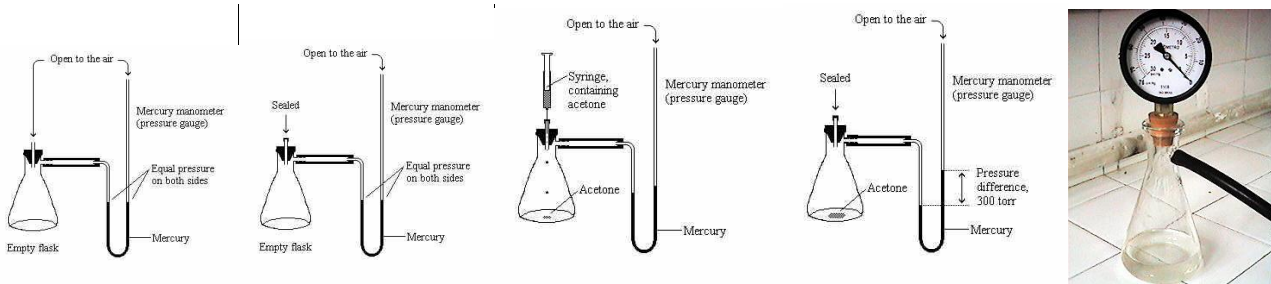
- danos em culturas sensíveis (não-alvo)

É o escape de um composto na forma de vapor do meio aquoso em que se encontra dissolvido.

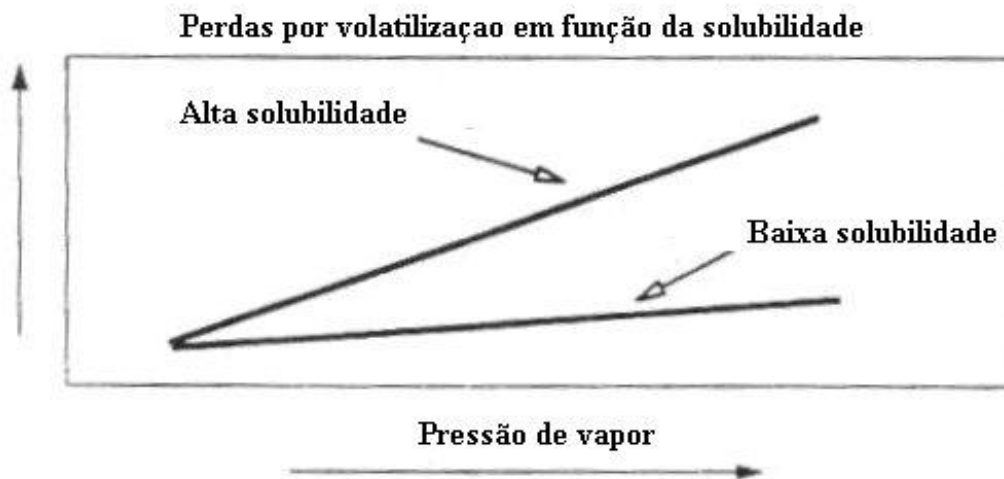
Depende da pressão de vapor, temperatura (do ar e do solo), umidade relativa do ar, concentração, umidade do solo, movimento da água do solo, adsorção e pH do solo.

É medida pela pressão de vapor que é a pressão da fase gasosa que está em equilíbrio com a fase sólida/líquida a uma dada temperatura.

A pressão de vapor pode ser determinada por cromatografia gasosa ou:



A PV e a solubilidade estão expressas na Constante da Lei de Henry (K_H). O K_H é um coeficiente de partição que descreve a distribuição do composto entre o ar e a água (compostos neutros).



Classes de volatilidade

Volatilidade relativa de alguns herbicidas (adaptado de Zimdahl, 1999).

Volatilidade	Herbicidas
Alta pressão de vapor (10^{-2} a 10^{-4} mm Hg)	Maioria dos carbamatoatos (butilate), clomazone, trifluralin, ésteres de cadeia curta dos ácidos fenóis (2,4-D éster)
Média pressão de vapor (10^{-5} a 10^{-6} mm Hg)	Alaclor, butaclor, dicamba, linuron, napropamide, oxifluorfen pendimetalin, ésteres de cadeia longa dos ácidos fenóis
Baixa pressão de vapor ($<10^{-7}$ mm Hg)	Acetoclor, atrazine e a maioria das triazinas, bentazon, diclofop, biperidílios, fluazifop, glifosato, maioria das imidazolinonas, picloram, setoxidim, maioria das sulfonilurías.

Classe	mm de Hg
Muito baixa	$< 10^{-6}$
Baixa	10^{-5} a 10^{-6}
Moderada	10^{-4} a 10^{-5}
Alta	10^{-3}
Muito alta	$> 10^{-3}$

- 2,4-D éster = $3,0 \times 10^{-4}$ *
- Clomazone = $1,4 \times 10^{-4}$ *
- Trifluralin = $1,1 \times 10^{-4}$ *
- Metsulfuron = $5,8 \times 10^{-5}$
- Chlorimuron = $1,5 \times 10^{-5}$
- Flumioxazin = $2,4 \times 10^{-6}$
- 2,4-D amina = $5,5 \times 10^{-7}$
- Glifosato = $3,0 \times 10^{-7}$
- Carfentrazone = $1,2 \times 10^{-7}$
- Cloransulan = $3,0 \times 10^{-16}$

Interações com o solo e as condições do solo afetam a volatilização.

Ex.: matéria orgânica (adsorção), umidade do solo e profundidade de incorporação:

Efeito da profundidade de incorporação, MO e umidade do solo na volatilização de trifluralina

Superfície	Profundidade	Perda	Tempo
	cm	%	dias
Solo 0,5 % MO	2,5	22	120
Solo 4 % MO	15	3,4	90
Solo úmido	0	90	7
Solo úmido	0	87	2
Solo seco	0	25	2

1.2. Lixiviação:

- percolação
- movimento lateral
- lixiviação reversa ou movimento ascensional

Aspectos positivos (+)	Aspectos negativos (-)
- melhor incorporação	- redução do controle
- redução de resíduos	- fitotoxicidade pelo movimento
- melhor interceptação	- volatilização por lixiviação reversa
	- acúmulo de quantidades tóxicas para plantas normalmente tolerantes

Fatores que influenciam:

1. Textura do solo
2. Permeabilidade do solo
3. Volume do fluxo de água
4. Adsorção do herbicida às partículas
5. Solubilidade em água do herbicida

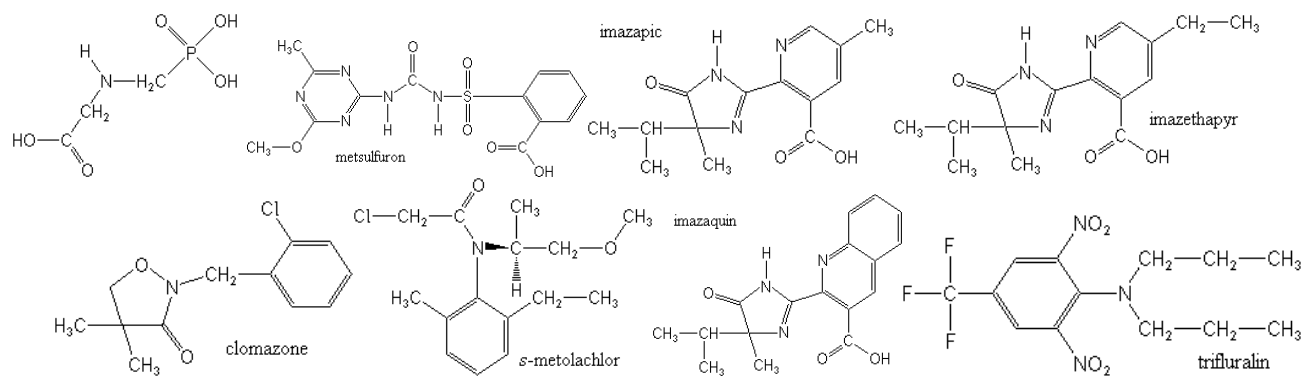
em geral entre 0,02 a > 1,0 metro

Fatores que influenciam indiretamente:

1. pH do solo
2. colóides

1.2.5 Solubilidade em água do herbicida

Herbicidas	Solubilidade (mg/L - 25 °C e pH 7)	Classes
Glyphosato	15.700	alta (1000-10.000)
Metsulfuron	2790 (548 pH 5)	alta
Imazapic	2.200	alta
Imazethapyr	1.415	alta
Clomazone	1.100	alta
Metolachlor	488	moderada (100-1000)
Imazaquin	60	baixa (10-100)
Trifluralin	0,3	muito baixa (<10)



Pressão de vapor da água

Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0

2. Processos químicos

2.1. Decomposição fotoquímica

Dinitroanilinas, cloroacetamidas, imazethapyr (1/2 vida em água dest. = 46h; no solo é limitada)

2.2. Adsorção

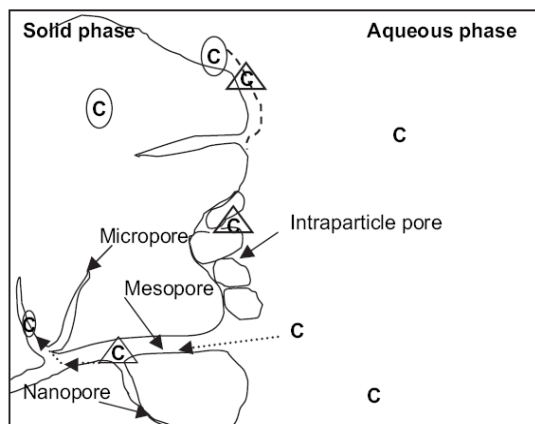


Fig. 2. Schematic of sorbent particle aggregate showing the transport and binding-related processes involved when an HOC is introduced into a complex environmental system: diffusion (film diffusion, intraparticle diffusion, intrapore diffusion) (\triangle), partitioning (\rightleftarrows) of the freely dissolved contaminant concentration (C) between the aqueous phase and the soil matrix to become associated with the solid phase through adsorption (\odot) when the contaminant binds to surfaces and inside pores.

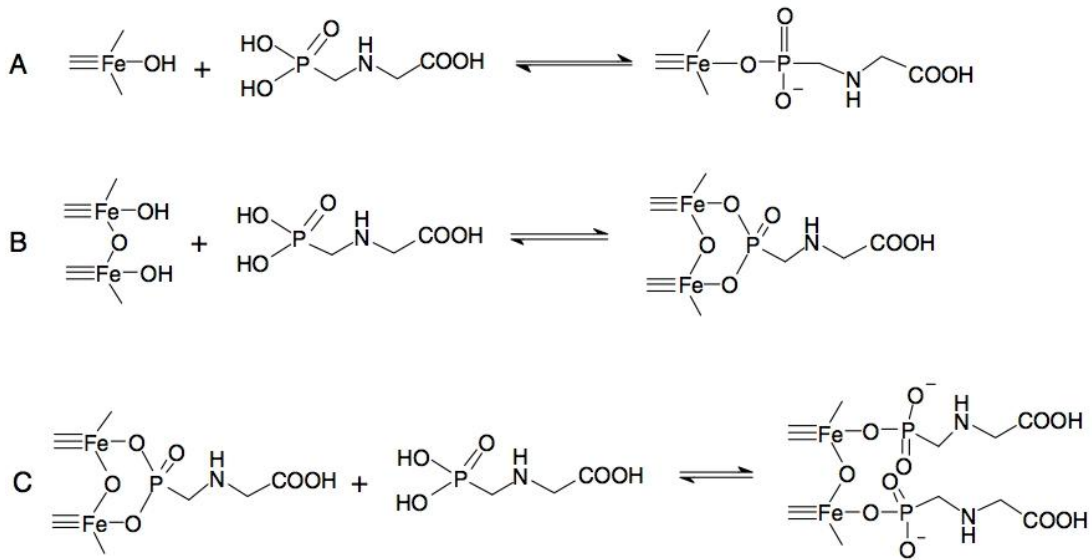
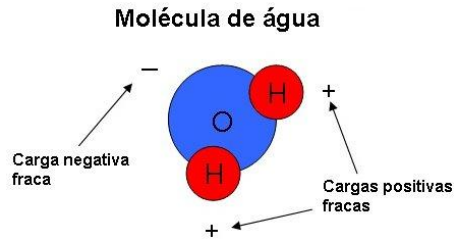


Figure 2. Tentative reaction schemes for glyphosate sorption by an iron oxide: A, formation of mononuclear, monodentate surface complex; B, formation of binuclear, bidentate surface complex; C, formation of dense packed mononuclear, monodentate surface complexes from binuclear, bidentate surface complex at increased glyphosate concentration. Zwitterionic structure of carboxyl and amino groups omitted.

Pest Manag Sci 64:441–456 (2008)

4

- Acumulação de xenobióticos na interface solo-água ou solo-ar.
 - É um processo reversível (desorção) que envolvendo atração de um químico a partículas do solo e retenção por tempo que varia dependo da afinidade dos químicos pela superfície.
 - É a adesão química de íons ou moléculas na superfície da partícula. Não entra dentro da partícula.
 - Difícil de separar de precipitação e absorção.
 - Perda do químico pela solução (sorção)
- Interação resultante de uma carga elétrica no colóide do solo.
 - Ligações iônicas
 - Átomos com cargas elétricas
 - Paraquat e diquat
 - Importante para cátions.
 - Pontes de hidrogênio
 - Interações eletrostáticas da interação com hidrogênio
 - Forças de Van der Waals
 - Ocorrem quando uma molécula é polarizada.
 - Momentos de dipolo.
 - Lado mais eletro-positivo e outro mais eletro-negativo.
 - Gerada a partir de momentos dipolos



- Ligações hidrofóbicas
 - Interação entre compostos não-polares (não-iônicos)
 - Duas forças:
 - repulsão pela água - Hidrofóbico – medo da água;
 - forças de Van der Waals.
 - Qual componente do solo é mais hidrofóbico?
 - Cadeias de alquil

Kd e Koc

Sorção é a retenção de um composto na fase sólida do solo por forças das ligações físico/químicas como forças de van der Waals, pontes de H, interações dipolo-dipolo, troca iônica, ligação covalente, protonação, entre outros, com vários graus de força destas interações. Também pode ser descrita como um processo de partição hidrofóbica entre a água do solo e sua fase matéria orgânica na sorção de compostos apolares (hidrofóbicos). A adsorção-desorção é um processo dinâmico no qual as moléculas estão continuamente transferidas entre a solução do solo e a superfície sólida.

Kd: Coeficiente de partição = Concentração do H na superfície (solo) / concentração na solução

Unidade Kd = ml/g

Expressando Kd em função da quantidade de carbono orgânico do solo (CO) (CO x 1,71 = matéria orgânica), tem-se:

Koc é o Índice de adsorção ao solo

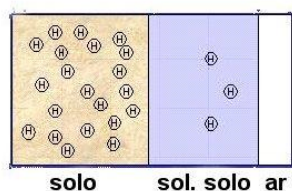
Koc = Kd/ quantidade de carbono orgânico (matéria orgânica).

Expressa a tendência do herbicida adsorver-se ao carbono orgânico do solo, ou o grau de adsorção poder ser estimado pelo conteúdo de matéria orgânica do solo, pressuposto válido em muitos casos.

Unidade Koc = ml/g

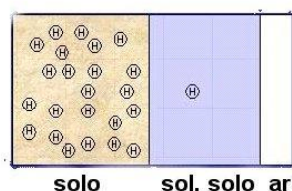
Influência da adsorção na disponibilidade do herbicida

$K_{oc} = \text{Quantde no solo} / \text{quantde na sol. solo}$



$K_{oc} = 7$

21 moléculas ads./ 3 livres



$K_{oc} = 24$

24 moléculas ads./ 1 livre

- * - teor e tipo de argila: $\uparrow >$ (montmorilonita)
- * - teor de M. O.: $\uparrow >$
- teor de água: $\uparrow <$
- pH: $\downarrow >$
- temperatura: $\uparrow <$
- características físico-químicas da molécula herbicida:
 - $> + >$ em argilas (pH $<$)
 - $> - >$ na M.O. e Fe e Al;

Força de Adsorção de vários herbicidas (adaptado de Zimdahl, 1999).

Força de adsorção	Herbicida
Muito forte ($K_{oc} > 5.000$)	Diclofop, fluazifop, glifosato, pendimetalin oxifluorfen, trifluralin
Forte (K_{oc} 600 a 4.999)	Butaclor, napropamide, oxadiazon, tiobencarb
Moderada (K_{oc} 100 a 599)	Alaclor, acifluorfen, amitrole, bensulfuron, butaclor, clomazone, diuron, glufosinate, isoxaben, quizalofop, maioria das triazinas
Fraca (K_{oc} 0,5 a 99)	Bentazon, dicamba, imidazolinonas, metribuzin, nicosulfuron, picloran, tebutiuron

2.3. Reações químicas com constituintes do solo

1. oxidação/redução ($pH <$)
2. hidrólise
3. formação de sais insolúveis em água (Ca^{++})
4. formação de complexos químicos c/ íons Co, Cu, Fe, Mg e Ni (adubos fosfatados e outros defensivos (podem $>$ fito))

2.4. Retirada de herbicidas por plantas e microorganismos

3. Decomposição microbiana

1. umidade: entre 50 e 100% da cap. de campo
2. aeração: boa
3. temperatura: 27 a 32
4. pH: 6,5 a 8,0
5. M.O.: $\uparrow >$

também - estrutura molecular: ↑ halogêneos < (posições 3 e 5 <)
- comprimento da cadeia éster: ↑ <

População microbiana

5 fases

1. 1 a 2 semanas de >
2. redução da atividade herbicida
3. degradação até CO₂, água e elementos básicos
4. < a população
5. reaplicação anterior reduz controle

Persistência e Resíduos de Herbicidas nos Solos

efeito residual = atividade biológica nos níveis exigidos para controle das plantas daninhas ($\geq 90\%$)

persistência = duração da atividade biológica, relacionada à possível injúria em culturas sensíveis em sucessão (fitotoxicidade); tempo que o herbicida permanece ativo no solo;

meia-vida = tempo necessário em dias para atingir a metade da concentração inicial; relacionada à velocidade de decomposição:

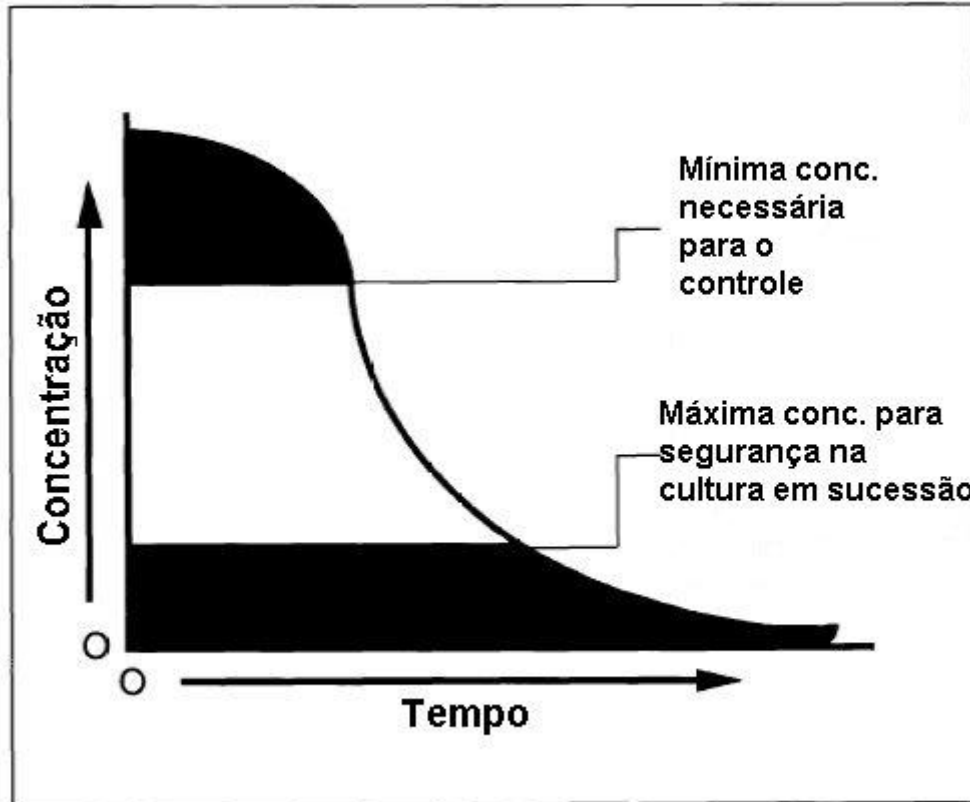
$t_{(1/2 \text{ vida})} = 0,693/k$ onde k é a taxa de degradação do herbicida, obtida pela regressão das concentrações versus o tempo de decomposição;

resíduo = presença após o período necessário para controle
(= presença prolongada, mesmo em quantidades inferiores
às de controle)

Indesejável porque:

1. insegurança na rotação
2. acúmulo na planta
3. acúmulo no solo
4. podem inibir microorganismos benéficos

Dissipação do herbicida ao longo do tempo



<http://extension.psu.edu/pests/weeds/control/persistence-of-herbicides-in-soil>

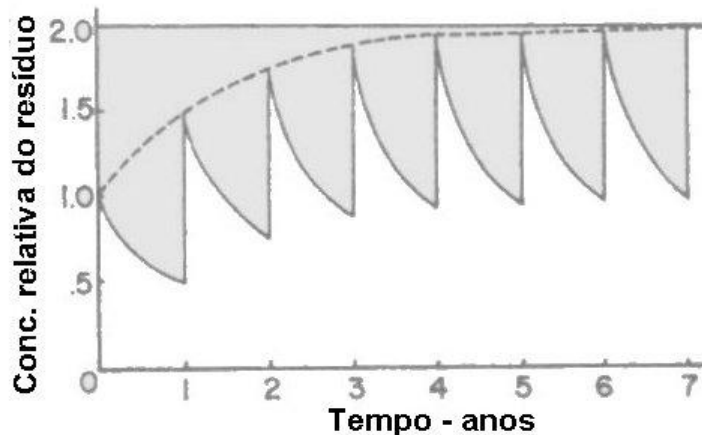
Herbicides vary in their potential to persist in soil. Herbicide families that have persistent members include

Triazines	Phenylureas	Sulfonylureas	Dinitroanilines
<ul style="list-style-type: none"> ▪ atrazine ▪ hexazinone (Velpar) ▪ Simazine (Princep) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ diuron (Karmex) ▪ tebuthiuron (Spike) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ chlorimuron (Canopy, Classic) ▪ chlorsulfuron (Glean, Finesse) ▪ metsulfuron (Ally) ▪ nicosulfuron (Accent) ▪ primisulfuron (Beacon) ▪ proflufuron (Peak, Exceed, Spirit) ▪ sulfometuron (Oust) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ benefin (Balan) ▪ pendimethalin (Prowl) ▪ trifluralin (Treflan)
Uracils	Others	Imidazolinones	Plant growth regulators
<ul style="list-style-type: none"> ▪ terbacil (Sinbar) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ clomazone (Command) ▪ sodium borates 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ imazapyr (Arsenal, Lightning) ▪ imazaquin (Scepter) ▪ imazethapyr (Pursuit) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ clopyralid (Stinger) ▪ picloram (Tordon)

Table 2. Soil and climatic conditions that increase the persistence of selected herbicides or families (ranked in order of importance).

Importance	Clomazone	Dinitroanilines	Imidazolinones	Pyridines	Sulfonylureas
very important	low rainfall	low rainfall	low rainfall	low rainfall	high pH
important	high clay/ organic matter	high clay/ organic matter	high clay/ organic matter	high clay/ organic matter	high clay/ organic matter
somewhat important	high or low soil pH	high or low soil pH	low soil pH	high or low soil pH	low rainfall

<http://extension.psu.edu/pests/weeds/control/persistence-of-herbicides-in-soil>



Padrão de comportamento do resíduo de herbicida para uma única aplicação por ano e a meia-vida de um ano (adaptado de Hamaker, 1976).

Torna-se perigosa nos casos:

1. ressemeadura na mesma estação
2. sucessão com cultura sensível após outra de ciclo curto com residual prolongado
3. decomposição lenta

Vida residual pode ser reduzida por:

1. uso de doses mínimas com controle
2. aplicação tão cedo quanto possível
3. aplicação em faixa
4. aração após colheita para acelerar dissipação

Características de alguns herbicidas que determinam sua eficiência (Graveel & Turco, 2000)

Herbicida	Local de absorção preferencial	Solubilidade em água	Coefficiente de Adsorção (pH 7)	Meia-vida no solo	Mobilidade potencial
		(ppm)	(Koc)	(dias)	
Metsulfuron	raiz	9500	35	120	alta
Atrazine	raiz, folhagem parcialmente	33	100	60	alta
Chlorimuron	folhagem e raiz	1200	110	40	alta
Clomazone	raiz, folhagem parcialmente	1100	300	24	média
Metolachlor	hipocótilo, raiz parcialmente	530	200	90	alta
Chlorsulfuron	raiz	7000	40	160	alta
Alachlor	hipocótilo, raiz parcialmente	240	170	15	média
Linuron	hipocótilo, raiz parcialmente	75	400	60	média
Simazine	raiz	70	78	20	alta
Pendimethalin	raiz	<1	5000	90	baixa
Imazethapyr	raiz, folhagem parcialmente	1400	97	90	alta
Metribuzin	raiz, folhagem parcialmente	1220	60	40	alta
Imazaquin	raiz, folhagem parcialmente	60	20	60	alta
Trifluralina	hipocótilo	0,3 (Kow 118.000)	7000	60	baixa

Decomposição microbiana do glifosate no solo

Por bactérias como *Pseudomonas* sp., *Arthrobacter* sp., *Rhizobium* sp. e *Agrobacterium* sp.

