

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
DEPARTAMENTO DE DEFESA FITOSSANITÁRIA
DFS 1000 - BIOLOGIA E CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS**

6. HERBICIDAS NAS PLANTAS :

ABSORÇÃO, TRANSLOCAÇÃO E METABOLISMO

Os herbicidas, para atuar eficientemente, devem penetrar na planta até atingir o citoplasma vivo da célula, e aí então ou exercer seu efeito (de contato), ou serem translocados para os pontos em que irão atuar (sistêmicos) (as plantas tolerantes irão metabolizá-los). Algumas superfícies das plantas permitem esta absorção rapidamente, outras mais lentamente, sendo muito influenciada pela natureza química do herbicida

Os dois principais caminhos de absorção são:

- pelos órgãos aéreos (folhas, caules e gemas);
- pelos órgãos subterrâneos (raízes, rizomas, bulbos, tubérculos, sementes, nós-do-coleóptile e hipocótilo).

O local de entrada a ser utilizado irá depender do herbicida e da espécie vegetal . Por isso, com o conhecimento dos possíveis locais de absorção, pode-se determinar o melhor momento para a aplicação do produto e também a sua melhor localização (solo ou parte aérea), para a obtenção do melhor controle.

Os principais locais de absorção podem ainda ser classificados da seguinte forma:

- a) estruturas aéreas: folhas, caules, flores, frutos e gemas ;
- b) estruturas subterrâneas: raízes, rizomas, bulbos e tubérculos .
- c) estruturas jovens: sementes, radículas, caulículos e nós-do-coleóptile.

4.1. ABSORÇÃO:

4.1.1. Absorção dos herbicidas aplicados à parte aérea:

Para que haja a absorção, deve haver a interceptação e a retenção das gotículas aspergidas. Nesta interceptação e retenção vários aspectos podem interferir. Entre eles estão:

- hábito de crescimento da daninha;
- área foliar;
- arranjo e ângulo foliar;
- cerosidade e pilosidade da folha;
- tensão superficial das gotículas;
- volume de solução/área e tamanho de gota;
- características das plantas alteradas pelo ambiente.

Dentre os locais de entrada dos herbicidas aplicados à parte aérea estão:

a) folhas:

local mais importante de absorção; maior absorção na face inferior (a cutícula é menos espessa e é maior o nº de estômatos); em ambas faces, é maior a absorção onde houver maior concentração de ectodesmata.

Também regiões como células-guarda dos estômatos; células modificadas da epiderme da folha que recobrem os vasos; nos pelos e tricomas e também nas fendas, ferimentos e aberturas da cera, resultantes da expansão das lamelas de pectina e celulose quando hidratadas.

Para que a absorção seja eficiente, os herbicidas devem atravessar as seguintes barreiras:

Barreiras de absorção: Três barreiras: camada cuticular, parede celular e plasmalema. Herbicidas penetram as duas primeiras por difusão (movimento ao longo de um gradiente de concentração) e o plasmalema por processo ativo, dependente de energia.

Camada cuticular: revestimento ceroso externo que cobre as células da epiderme da folha. Tem espessura variável e é de natureza graxa (80% ácidos graxos hidroxilados com plaquetas de cera e lamelas de celulose cutinizada). Em suas regiões mais profundas há uma camada péctica altamente hidrófila. Deficiência de água deixa a cutícula menos permeável. As espessas são menos permeáveis do que as mais finas. A seqüência de sua composição é cera, cutina, pectina e celulose (da parede celular), o que dá uma transição gradual de sua natureza apolar para polar. A cera é apolar e hidrófoba, e a celulose é o constituinte mais polar e hidrófilo. Assim, compostos polares tem dificuldade de passar a cera, mas passam fácil as demais camadas. Já os apolares passam fácil pela cera e com dificuldade pelas demais camadas. O movimento dos herbicidas através da cutícula pode ser visto como a soma de três componentes: a dissolução na cutícula, difusão através da cutícula e dissolução no meio aquoso (apoplasto) na superfície interna da cutícula. A penetração cuticular ocorre por difusão passiva, onde não há consumo de energia. Esta difusão através da cutícula pode ser descrita pela seguinte equação (Lei de Feek):

$$J = \frac{k^B * T * K}{6\pi r * n * dX * l} * (C_o - C_i)$$

onde **J** = fluxo através da membrana, **k^B** = constante de Boltzmann (relaciona temperatura com energia $\therefore k = 1,3806505 \times 10^{-23}$), **T** = temperatura absoluta, **K** = coeficiente de partição (dissolução, separação), **r** = raio da molécula do soluto (herbicida), **n** = viscosidade do solvente, **l** = fator de tortuosidade e **Co** e **Ci** = concentração do herbicida fora e dentro da cutícula, respectivamente.

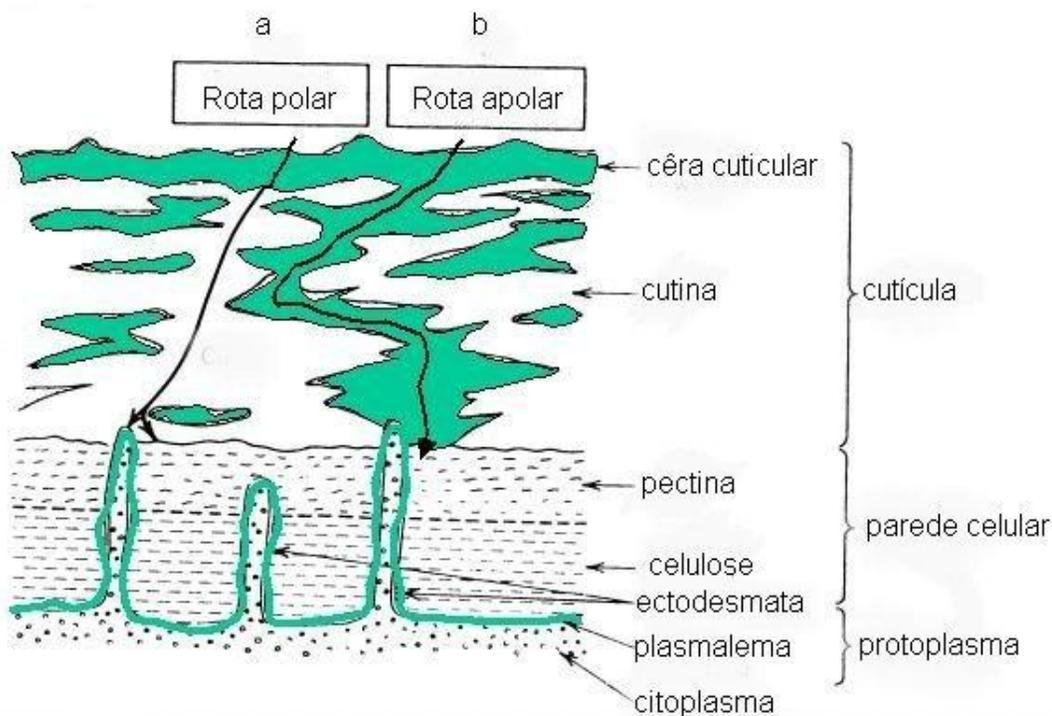
Parede celular: composta por pectina e celulose, sendo bastante hidrofílica pela hidroxila da celulose e carboxila da pectina. Facilita a passagem de substâncias solúveis em água e dificulta a penetração de substâncias lipofílicas. Observa-se a presença de ectodesmata, que formam uma conexão entre o protoplasma das células da epiderme com o exterior, só recobertos pela cutícula.

Plasmalema: camada lipoproteica semi-permeável, com a penetração ocorrendo por transporte ativo com gasto de energia: Há primeiro uma absorção de íons e moléculas em sua superfície externa e depois seu transporte para o citoplasma. várias teorias tentam

explicar esta segunda etapa ou mecanismo de passagem através da membrana, como (a) a mudança de permeabilidade pelo aumento dos espaços intermoleculares, (b) invaginação da membrana com formação de vesículas e (c) através de carregadores moleculares, que transportam íons e moléculas, liberando-os no citoplasma.

Existem duas rotas pelas quais se dá a passagem da superfície foliar até o interior da célula: a rota lipoidal (ou apolar - atrazine) e a rota aquosa (ou polar - 2,4-D) (picloran e amitrol, ambas). Compostos que penetram a cutícula na forma lipídica entram pela rota apolar. Compostos polares penetram pela via aquosa, de forma lenta (na primeira camada). A atmosfera saturada beneficia a penetração pelas duas vias, tanto pela abertura dos estômatos, quanto pela manutenção de um meio aquoso sobre a superfície.

Rotas de absorção a partir da superfície da folha para o citoplasma (Ashton & Crafts, 1981)



Áreas cinzas representam regiões lipofílicas: cera epicuticular, membrana plasmática

b) Absorção pelos estômatos:

Os herbicidas que penetram através dos estômatos também deverão passar pelas mesmas barreiras existentes na superfície das folhas, já que as células da câmara estomática também possuem a camada cuticular, embora esta seja menos espessa, mais hidratada e mais permeável. A real importância da penetração pelos estômatos ainda permanece em discussão, mas a grande absorção verificada nas faces inferiores das folhas (com maior nº de estômatos), parece estar mais ligada ao fato que as células-guarda dos estômatos possuem grande nº de ectodesmata (pequenos canais na parede celular das células da epiderme cobertos apenas pela cutícula), que aumentam a absorção dos herbicidas. Mas, mesmo aí, a cutícula que envolve a superfície das células-guarda deverá ser primeiro penetrada. Os estômatos são também considerados como pontos importantes nos estágios iniciais de entrada, enquanto que a penetração pela cutícula é mais importante para os longos períodos de tempo de absorção.

c) Absorção pelas gemas e pelo caule :

Principalmente tratando-se de contato, as gemas são importantes de entrada. Se elas não forem atingidas por estes herbicidas, poderão brotar e recuperar o crescimento da planta. Já no caso dos herbicidas sistêmicos, a necessidade de atingí-las é menor.

Com relação ao caule, nas plantas perenes e lenhosas ele pode ser o principal alvo do tratamento herbicida. pode ser feito um anelamento para colocar o produto em direto com o xilema ou floema. Mas nas situações normais, o contato do herbicida com o caule, ocasionalmente, não irá substituir as folhas no papel de absorção do herbicida.

Vários fatores podem influir na absorção dos herbicidas aplicados na parte aérea. Resumidamente, estão colocados abaixo alguns fatores com suas influências sobre a absorção:

Radiação solar: promove fotossíntese, que gera um fluxo de assimilados, carregando os herbicidas; promove a abertura dos estômatos, mas pode decompor alguns herbicidas.

Temperatura: aumentos de temperatura (dentro dos limites biológicos) aumentam a absorção por aumentos na taxa de difusão, redução da viscosidade, maior fotossíntese, translocação no floema e vários fatores fisiológicos. Porém, altas temperaturas podem evaporar as gotículas e induzir a formação de cutículas mais espessa e menos permeável.

Chuva: logo após a aplicação do herbicida, pode causar alguma remoção. A intensidade depende do herbicida. Alguns são absorvidos rapidamente, outros lentamente. A chuva terá pouco efeito para formulações éster (insolúveis em água) e poderá "lavar" as de sais. Mas, em geral, a chuva terá pouco efeito, já que uma grande proporção do produto penetra rapidamente.

Umidade do ar: baixa umidade provoca evaporação das gotículas, estressa a planta e fecha os estômatos. Já a alta umidade faz o contrário e favorece a absorção. A cutícula também será mais espessa e menos permeável em condições de baixa umidade.

Ventos: aumentam a evaporação e volatilização dos herbicidas.

Orvalho: favorece a absorção por diminuir a evaporação e formar uma película de água sobre as folhas (também uniformiza a distribuição) que auxilia a penetração pela via aquosa (a pectina absorvendo água, separa as plaquetas de cera); já o orvalho muito intenso pode provocar escorrimento das gotículas.

Umidade do solo: plantas desenvolvidas sob deficiência hídrica tem maior espessura e densidade de cutina, além de maior pubescência, dificultando a entrada do produto.

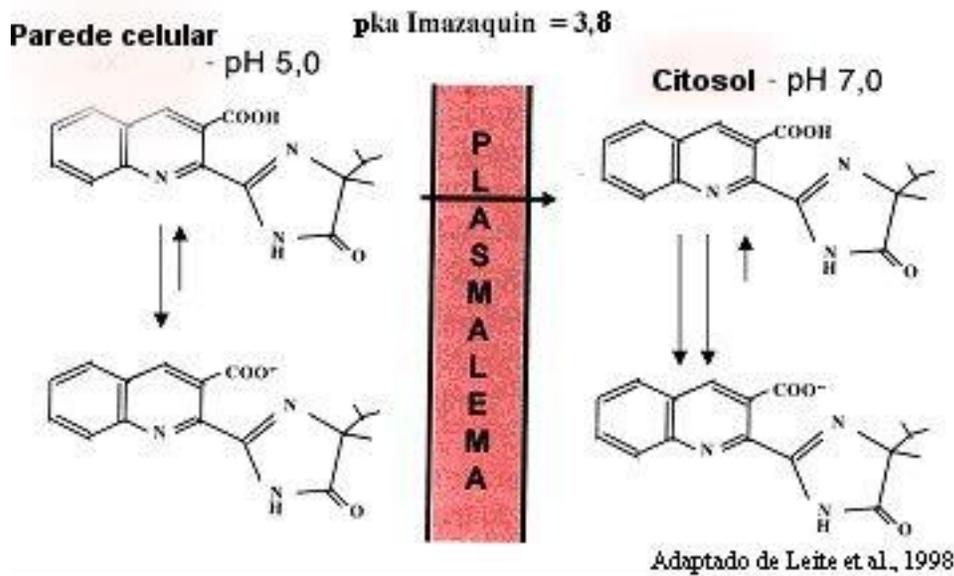
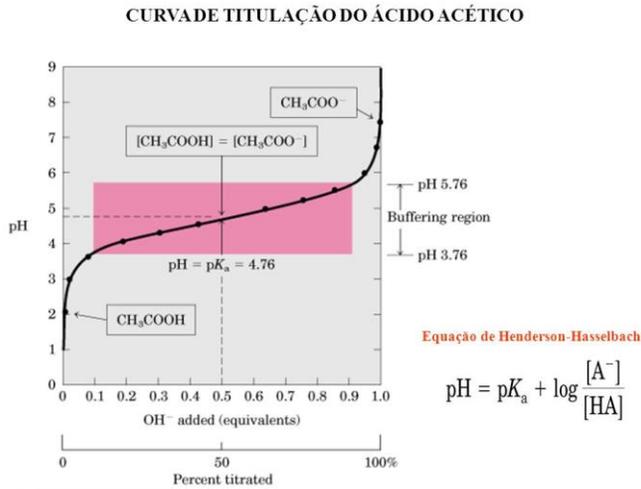
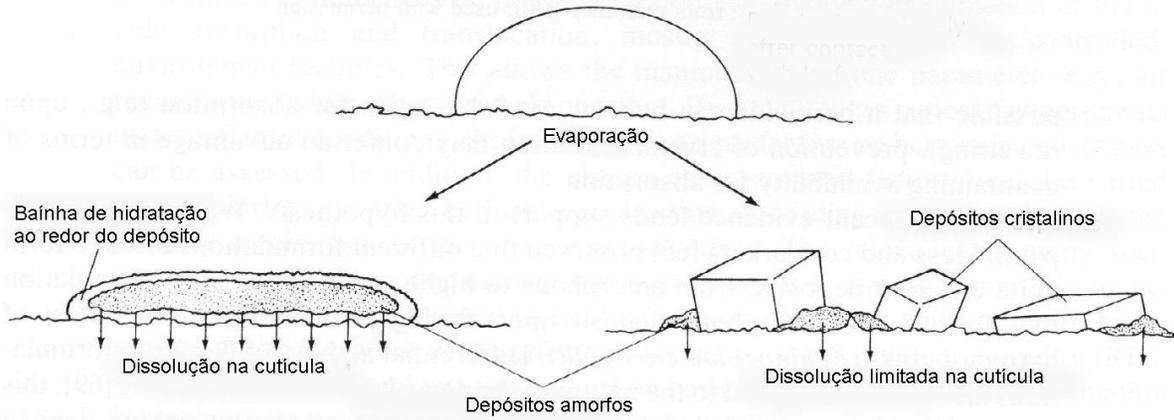
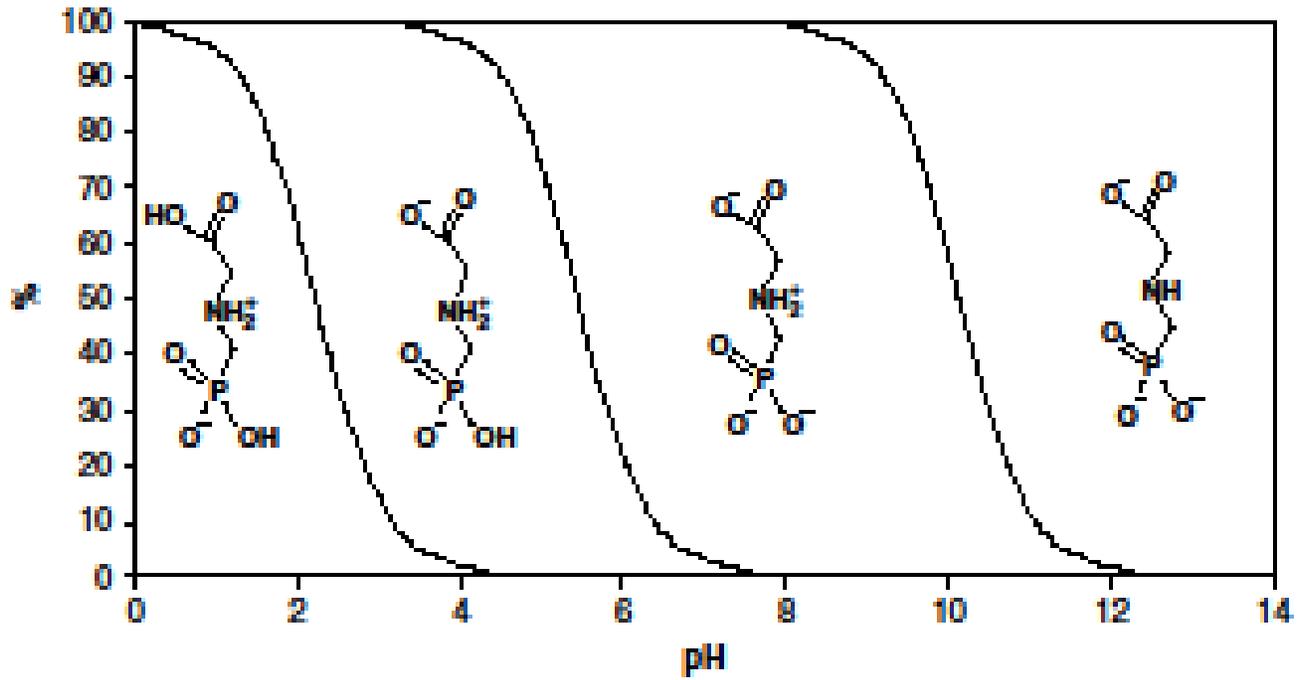


Figura 2. Processo de entrada de herbicidas ácidos fracos na célula através da membrana plasmática pelo processo de armadilha iônica.



Modelo esquemático da entrada do herbicida na cutícula quando a gota da calda se evapora, ilustrando o possível papel da morfologia do depósito na absorção (adaptado de Devine, Duke e Fedtke, 1993).



4.1.2. Absorção dos herbicidas aplicados ao solo :

São duas as razões para a aplicação de herbicidas no solo:

- controlar as daninhas antes ou logo após sua emergência;
- permitir a absorção mais rápida e eficiente de alguns herbicidas que não seriam tão bem absorvidos pela parte aérea.

Podem entrar em contato com a planta através de:

- interceptação: contato com, principalmente, a ponta da raiz;
- fluxo de massa: processo passivo onde as moléculas são transportadas pelo fluxo de água na direção das plantas;
- difusão: processo passivo no qual as moléculas movem-se ao longo de um gradiente de concentração na solução do solo, ou na fase gasosa, até a planta.

Destes o fluxo de massa é o mais importante (para herbicidas não voláteis). Quando se estabelece o contato, a entrada na planta dependerá de um transporte ativo, ou de uma difusão passiva, dependendo do herbicida. Existem três rotas básicas de entrada pelas raízes:

- apoplástica: percorre os espaços intercelulares e as paredes celulares até a endoderme, atravessa as "estrias de Caspary" ¹, e penetra no xilema;
- simplástica: penetra no protoplasma das células da epiderme e/ou córtex e movimenta-se pelos plasmodesmata até o cilindro central, atingindo o floema;
- apósimplástica: similar à simplástica, mas no cilindro central retorna ao percurso entre ou pelas paredes celulares para atingir o xilema

Alguns herbicidas penetram por apenas uma rota, outros podem penetrar por mais de uma. São suas propriedades físico-químicas que vão determinar a rota. Para as aplicações de herbicidas no solo, a mais importante é a apoplástica, em função da corrente transpiratória que, via xilema, irá levá-los para cima. Também os produtos polares penetram mais facilmente, já que as raízes possuem pouca ou nenhuma cutícula.

A penetração do herbicida no espaço livre aparente das células { = ELA: espaços interfibrilares e intercelulares do córtex da raiz - ELA = ELD + ELag (ELD: espaço livre de Donan: cargas negativas residuais da parede celular das células do córtex e ELag: espaço livre da água: região ocupada pela água nos espaços interfibrilares e intercelulares do córtex)} representa apenas o primeiro passo da absorção. Os herbicidas que não penetrarem a plasmalema, ficarão ali retidos pelas estrias de Caspary, e não irão alterar os processos normais da planta, a não ser que modifiquem a organização ou permeabilidade da membrana.

De modo geral, as raízes representam o principal local de entrada dos herbicidas aplicados ao solo para controle de daninhas dicotiledôneas. Para muitas poáceas, desempenha papel menos importante. Nestas, parece ser o nó do coleóptile um importante local de absorção. Os herbicidas que aí penetrassem, estariam livres das barreiras presentes nas raízes.

a) absorção pelas raízes:

O principal local de absorção dos herbicidas pelas raízes está situado entre 5 e 50 mm de sua extremidade. Nesta região, o xilema já está suficientemente diferenciado para ser funcional, e as estrias de Caspary apresentam relativa permeabilidade. O mecanismo de absorção apresenta duas fases: a primeira é rápida (30 min a 2 hrs) e é passiva e não-metabólica; a segunda processa-se de maneira mais lenta e contínua, requerendo energia

para o movimento e acúmulo do herbicida, isto é, é um processo metabólico, com gasto de energia.

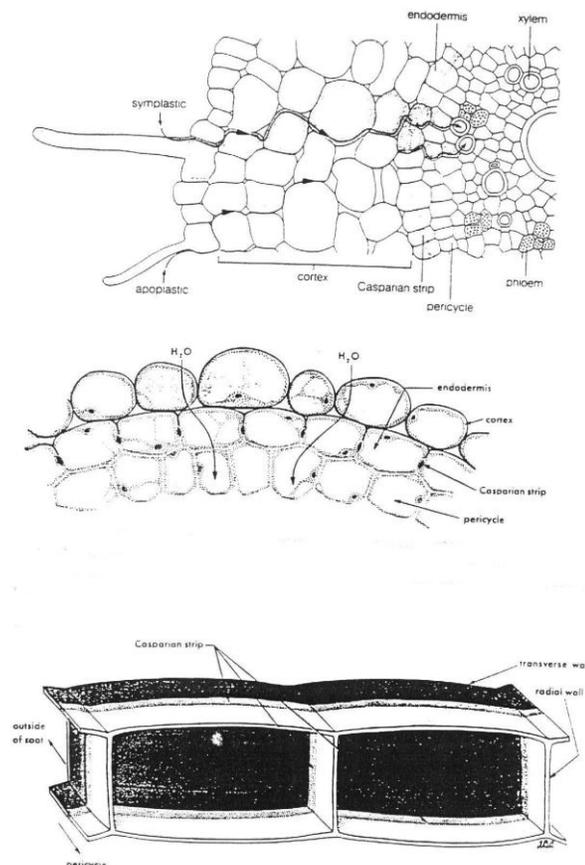
Dentre os fatores que influenciam o processo, estão a concentração do herbicida, a temperatura e o pH do solo. Dentro de certos limites, a absorção radicular aumenta com a concentração do herbicida no meio. A redução da temperatura reduz a taxa de absorção. Quanto ao pH, principalmente para herbicidas sujeitos à ionização, e absorvidos com a água, a absorção é facilitada nos pHs que aumentam a polaridade do herbicida. Finalmente, a transpiração, embora ainda objeto de controvérsia, também deve influir, aumentando a absorção dos herbicidas solúveis em água, por facilitar o movimento do produto por toda a parte aérea e manter um gradiente de concentração entre o apoplasto e o meio externo.

b) absorção por órgãos subterrâneos:

Não só as raízes, mas também rizomas, bulbos e tubérculos podem absorver herbicidas do solo. Partes emergentes como o nó do coleóptile das poáceas tornam-se, em alguns casos, pontos de absorção mais importantes que as raízes. Até em folhas largas, o hipocótilo crescendo através do solo tratado, pode absorver o herbicida, gerando plântulas mal-formadas.

c) absorção pelas sementes:

Os herbicidas aplicados ao solo podem ou ficar adsorvidos no exterior das sementes, ou ser absorvidos por elas. No 1º caso, serão absorvidos quando as primeiras estruturas emergirem do tegumento. No 2º, penetram através da água que promove a embebição da semente. Quanto maior a solubilidade do herbicida, mais facilmente ele será absorvido, além de outros fatores como sua difusão no solo, concentração, a temperatura e pH do solo.



4.2. TRANSLOCAÇÃO¹

Após sua absorção, o herbicida deve espalhar-se pela planta, sem ser destoxificado, para atacar algum processo vital da mesma. Ele sofrerá influência dos processos vegetais que poderão alterar sua mobilidade ou fitotoxicidade. Desta forma, entre a absorção e sua ação final, podem ocorrer várias limitações à ação herbicida impostas pela planta, sendo elas de ordem física, química e bioquímica.

Quanto à sua translocação, os herbicidas podem ser divididos em móveis e imóveis. Aqueles móveis translocam-se através da corrente transpiratória e/ou assimilatória. Podem mover-se a pequenas ou grandes distâncias (das folhas para as raízes, vice-versa, ou permanecerem próximo do local de aplicação).

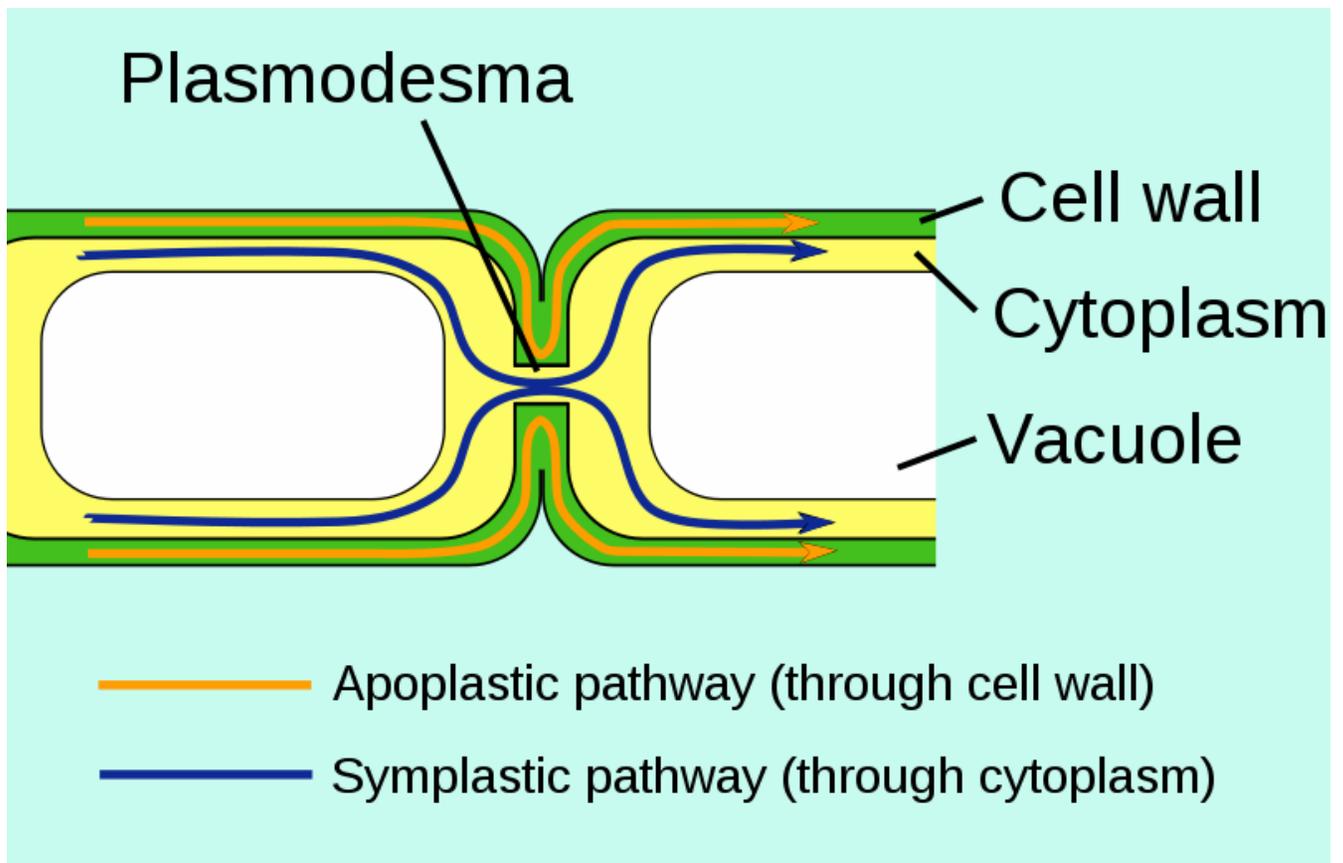
Se quando da sua absorção, penetrarem na plasmalema e daí para o floema, apresentarão movimento pelo Simplasto. Simplasto representa o conjunto de todos protoplastos da planta unidos pelos Plasmodesmata, formando um conjunto contínuo vivo, contido em um arcabouço celulósico não-vivo (conjunto das paredes celulares). O floema é o principal componente do simplasto (deslocamento no floema ocorre 60 a 100 vezes mais rápido que o deslocamento no sentido radial).

Se atravessar a cutícula ou as raízes, penetrar através das paredes celulares e/ou meatos das células, e chegar ao xilema, terão movimento pelo Apoplasto. Apoplasto é o conjunto contínuo não-vivo de paredes celulares, incluindo xilema (principal componente) e espaços intercelulares.

Uma substância, ao ser absorvida, deve sempre penetrar no apoplasto para então, ou continuar por ele, ou atingir o simplasto, qualquer que seja a região da planta.

Os herbicidas de translocação ou sistêmicos (opostos aos de ação tópica), são classificados em simplásticos, apoplásticos ou aposimplásticos (por suas características químicas e de fatores físico-químicos). Esta classificação considera a predominância do tipo de movimento na planta, não devendo ser rígida. Deve-se levar em conta que quase todos herbicidas mostram algum movimento simplástico, já que eles devem atingir material vivo para exercer sua ação fitotóxica.

¹O movimento dos herbicidas pelo interior das plantas, ou seja, sua translocação, é de extrema importância no controle de daninhas. É de particular importância no controle das daninhas que possuem estruturas reprodutivas subterrâneas e naquelas que absorvem o herbicida pelas raízes, e cuja ação se dá nos pontos de crescimento.



4.2.1. Translocação Simplástica

Após a penetração do herbicida na plasmalema das células da folha, ele passa de célula a célula via plasmodesmata até entrar no floema, onde encontra-se com os produtos da fotossíntese, sendo então levado para o interior do vegetal e, através do caule/colmo, migra para as extremidades apicais e/ou basais da planta. Acumula-se então nestas áreas, onde os fotoassimilados estão sendo utilizados no crescimento de novos órgãos.

Esta translocação ocorre por fluxo de massa, já que se forma um forte gradiente de concentração entre os locais de síntese dos assimilados (fonte) e os locais de consumo (dreno ou demanda). Na fonte, as células apresentam alto turgor (a água penetra para compensar a elevada concentração de açúcares), exercendo uma alta pressão. No dreno, as células estão com baixa pressão, por estarem menos túrgidas (com menos, ou sem açúcares), provocando assim a força impulsora da corrente de assimilados, que carrega os herbicidas consigo.

O suprimento de assimilados às partes subterrâneas também funciona desta forma, por isso, as daninhas perenes com tais partes (rizomas, tubérculos, etc...) translocam mais rápida e eficientemente os herbicidas quando grandes quantidades de reservas são translocadas às raízes.

Como o simplasto é vivo, os herbicidas podem destruí-los e interromper a translocação simplástica. Portanto, para um uso eficiente de herbicidas nestes casos, onde eles devem atingir estas regiões, haverá a necessidade de manutenção das células do floema vivas. Por isso, doses elevadas não são indicadas nestes tratamentos, e sim, um parcelamento da dose em aplicações repetidas (a dose e o intervalo entre as aplicações variam com as espécies) que, embora de ação mais lenta, mostram melhores resultados.

Com relação à idade da planta, plantas jovens translocam mais rapidamente que plantas adultas. E os herbicidas podem ainda translocar-se mais rápido que outros solutos, na ordem de 10 a 100 cm/h (no floema). O 2,4 - D pode translocar-se das folhas para as raízes na base de 100 cm/h. Os herbicidas irão então acumular-se nos meristemas apicais, frutos, sementes ou órgãos de reserva onde os açúcares estão sendo consumidos ou armazenados. Por isso, para o controle de daninhas perenes, o herbicida deverá ser aplicado quando grande quantidade de reservas estiver sendo translocada. Isto acontece normalmente após o pleno desenvolvimento foliar.

Outro aspecto a ser considerado é o de que folhas novas não exportam açúcares (até 1/4 a 1/2 de seu tamanho pleno). Quando começam, o fazem em direção ao ápice do colmo. Folhas maduras, mais inferiores, exportam mais para baixo, em direção às raízes. Folhas de maturidade intermediária transportam equilibradamente para cima e para baixo. Plantas dormentes ou expostas à baixa luminosidade ou escuro, restringem o transporte de açúcares e, portanto, do herbicida.

4.2.2. Translocação Apoplástica

Herbicidas aplicados ao solo são absorvidos pelas raízes (ou outros órgãos) até atingir os vasos lenhosos, onde integram-se à seiva mineral. São transportados pela corrente transpiratória, sem gasto de energia.

Se a translocação simplástica pode se dar para baixo ou para cima, a apoplástica é praticamente unidirecional, ou seja, das raízes para o topo. Assim, os herbicidas móveis apoplásticos, são absorvidos pelas raízes, penetram no xilema, e são carregados pela corrente transpiratória, cuja força provém da remoção da água das folhas pela transpiração. A velocidade de translocação pode atingir até os 9 m/h.

Para os herbicidas aplicados na folhagem, e que estiverem no apoplasto da folha, ocorrerá aí uma retenção, até que haja uma inversão do fluxo transpiratório, nos casos em que, por exemplo, ocorra alto teor de umidade na planta e deficiência hídrica no solo.

Como o xilema e as paredes celulares são tecidos não-vivos, todos tipos de herbicidas, até os mais fitotóxicos, podem ser absorvidos do solo, e translocados rapidamente para todas partes da planta.

4.2.3. Translocação Aposimplástica

Alguns herbicidas se translocam pelo xilema quando absorvidos pelas raízes, ou então pelo floema quando absorvidos pelas folhas. Eles circulam pela planta envolvendo os dois tipos de sistemas e podem atravessar os tecidos, passando do floema para o xilema e vice-versa. Desta forma, este tipo de translocação pode envolver uma interação entre xilema e floema. Isto pode ser explicado de duas formas: (1^a) o herbicida penetra pelas raízes e via xilema atinge as folhas e aí, passando para o floema, retorna às raízes. Novamente pode então penetrar no xilema e iniciar um novo ciclo; (2^a) há uma estreita justaposição entre os tecidos do xilema e do floema, podendo o herbicida passar de um para outro sistema condutor (ex.: dalapon, 2,3,6-TBA, dicamba e picloram; dalapon circula pelos dois sistemas até matar a planta, ou ser totalmente degradado por ela; 2,3,6-TBA pode ser eliminado pelas raízes para a solução do solo e ser novamente absorvido).

Portanto, estes herbicidas apresentam grande mobilidade, passando do xilema para o floema e vice-versa. Deve-se salientar que herbicidas com paraquat e glifosate (apoplástico e aposimplástico respectivamente) só podem ser aplicados às folhas, já que no solo são adsorvidos pelas argilas e, assim, imobilizados.

tens
podr
(par
pare
grar

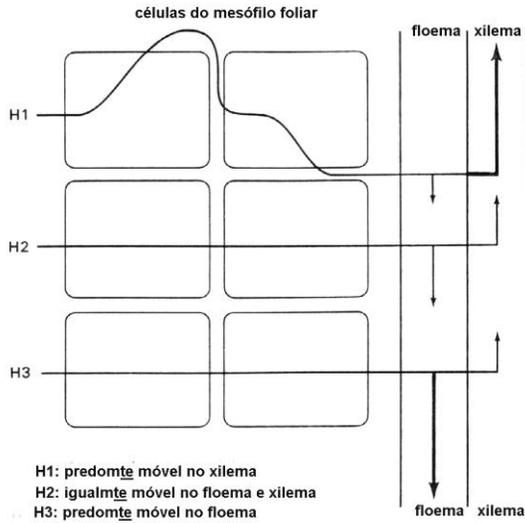
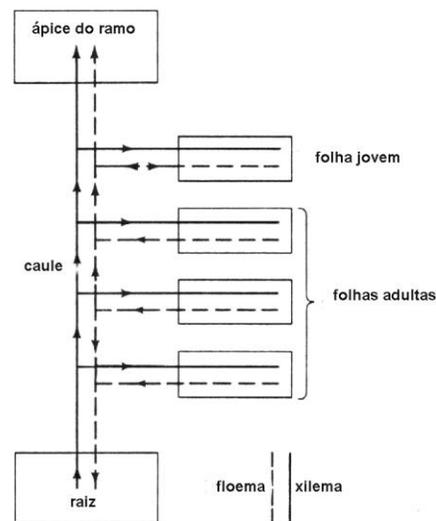
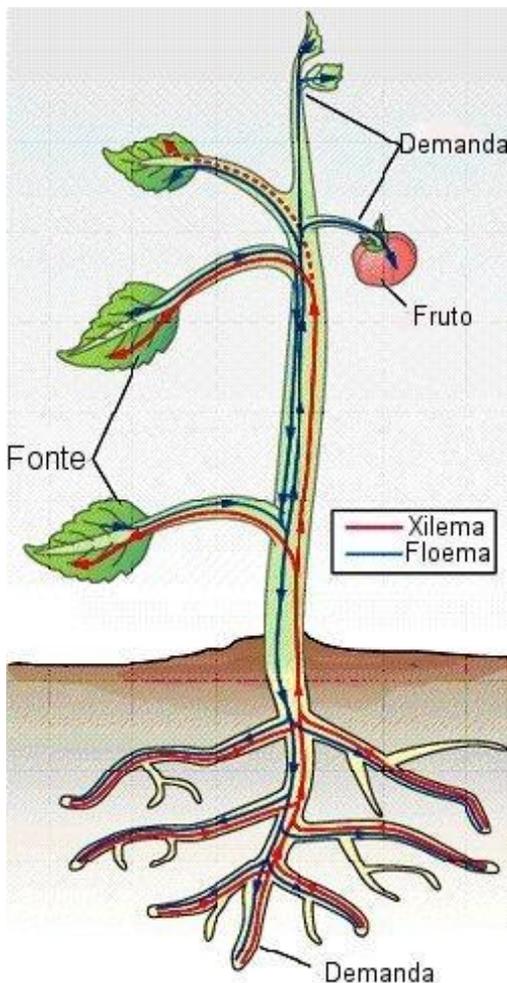
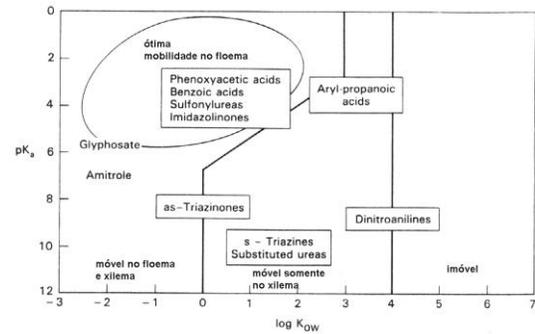


Ilustração do movimento herbicida de célula a célula e no floema e/ou xilema

menta substâncias não-polares, de baixa os intercelulares. Os óleos, por exemplo, das partes da planta, para todas direções O mecanismo, embora não esclarecido, intercelulares e paredes celulares, com



Padrões típicos de distribuição no floema e xilema de planta anual. Translocação no floema é na direção fonte de assimilados → demanda e é máxima próxima dos tecidos de maior capac. fotossintética. Transl. no xilema é maior na base do ramo e decresce progressivamente ao longo do mesmo.

4.3. METABOLISMO DOS HERBICIDAS NAS PLANTAS

A metabolização dos herbicidas nas plantas ou sua destoxificação é uma das formas que as mesmas possuem para a eliminação dos herbicidas. Em muitos casos, determina a seletividade dos herbicidas às plantas. Outras formas de perda envolvem volatilização, fotodecomposição, exudação, gutação e abscisão foliar.

Os principais processos de degradação ou desativação são: oxidação, redução, hidrólise, hidroxilação, descarboxilação, desalquilação, desalogenação, conjugação e rompimento do anel.

1. **Oxidação:** remoção de elétrons com liberação de energia pela adição de oxigênio ou retirada de hidrogênio (ex.: oxidação da cadeia carbonada aberta dos ácidos 2,4-diclorofenóis).

2. **Redução:** adição de elétrons com gasto de energia pela remoção de oxigênio ou adição de hidrogênio.

3. **Hidrólise:** divisão da molécula herbicida, produzindo fragmentos não fitotóxicos. Envolve a adição de água (H^+ ou OH^-)(íons) a uma ou outra das partes resultantes. Hidrólise de um sal resulta em um ácido e uma base; de um éster, resulta em um ácido e um álcool (ex.: fenóis; ésteres; carbamatos; tiocarbamatos; triazinas; uréias).

4. **Hidroxilação:** é a substituição de um átomo ou de um grupo de átomos reativos de uma molécula herbicida por uma hidroxila (OH) de um composto doador; por exemplo: substituição de um átomo de cloro na posição 2 das cloro-triazinas por um grupo hidroxila.

5. **Descarboxilação:** representa a perda de CO_2 da molécula, podendo ser seguida por desaminação e por desmetilação, e então por hidrólise. Necessita de água, e por isso pode também ser considerada como uma hidrólise (ex.: fenóis, benzóicos e uréias).

6. **Desalquilação:** inclui a divisão de grupos alquila (CH_3) e pode ocorrer tanto em ligações de oxigênio como de hidrogênio (ex.: carbamatos, tiocarbamatos, dinitroanilinas, triazinas, uréias).

7. **Desalogenação:** é a remoção de um ou mais átomos de flúor, cloro, bromo ou iodo de uma molécula herbicida.

8. **Conjugação:** representa a formação de complexos químicos que unem um composto herbicida com substâncias endógenas dos vegetais (açúcares, aminoácidos, ou, menos freqüentemente, proteínas ou lignina)(ex.:clorambem + glucose; amitrola + serina).

9. **Rompimento do anel:** consiste na divisão da estrutura aromática ou anel heterocíclico da molécula herbicida.

De todos estes, os processos mais freqüentes são os de **oxidação** pelas **Citocromo P450** (MFOs = oxigenases de múltipla função - e conjugação com o tripeptídeo glutatona por ação da glutatona transferase (GST)).

Enzimas envolvidas na metabolização de herbicidas por oxidação

Oxigenase: enzima que catalisa a oxidação do substrato (herbicida) incorporando oxigênio no produto (herbicida desativado);

Monooxigenase: tipo particular de oxigenase que incorpora um átomo de oxigênio do O_2 ao herbicida e o outro átomo é reduzido à água;

Oxidase: enzima que catalisa a oxidação do substrato (herbicida) por O_2 , sem incorporar oxigênio no produto (herbicida desativado), mas formando água; - Lehninger, Princípios de Bioquímica, 2ª ed., 2000 p 484) -

e **conjugação** com o polipeptídeo **glutathione** (Lehninger, Princípios de Bioquímica, 2ª ed., 2000 p 532).

Alguns exemplos de metabolização de herbicidas

Mecanismo de ação	Grupo químico	Forma de seletividade
1. Inibidores de ACCase	Ariloxifenoxipropionatos e Ciclohexanodionas	- insensibilidade da enzima - metabolização do diclofop em trigo (hidroxilação)
2. Inibidores de ALS	Imidazolinonas Sulfonilamidas e Sulfoniluréia	- metabolização por conjugação (chlorimuron) e hidroxilação (imazethapyr e nicosulfuron)
3. Inibidores de EPSPs	Derivados de glicina	- separação no tempo ou espaço
4. Mimetizadores de auxina	Benzóicos, Fenóis e Picolínicos	- presença de meristema intercalar - ausência de câmbio - distribuição aleatória dos feixes vasculares - metabolização
5. Inibidores do FS ₁	Bipiridilos	- separação no tempo ou espaço
6. Inibidores de PROTOX	Difeniléteres, Flumidas, Triazinonas e Oxadiazolina	- metabolização (rompimento de ligação éter) - sensibilidade diferencial aos radicais de O ₂ - isoenzimas
7. Inibidores do FS ₂	Triazinas, Uréias e Uracilas	- metabolização por conjugação, dehalogenação e dealkilação - posição e dose
8. Inibidores de carotenóides	Isoxazolidinonas e Piridazinonas	- metabolização por desmetilação - (sensib. dif. das enzimas ou compart.º)
9. Inibidores de parte aérea	Amidas e Carbamatoatos	- metabolização por conjugação - posição no solo - uso de antidotos
10. Inibidores de mitose	Dinitroanilinas	- posição no solo - padrão de crescimento das plantas - insensibilidade do local de ação
11. Outros	amônio-glufosinato, quinclorac, propanil e bentazon	- propanil = metabolização por hidrólise - bentazon = metabolização por conjugação com glicosídeos em soja e arroz

Grupos de herbicidas por mecanismo de ação e forma provável de seletividade a culturas tolerantes (Fonte: VIDAL, 1997).

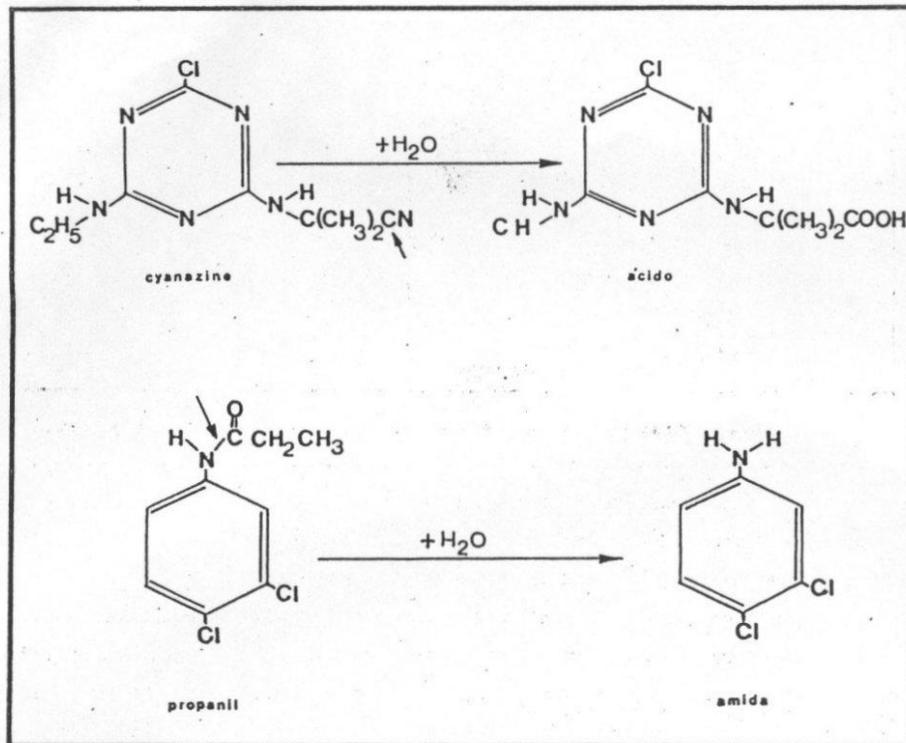


FIGURA 9.24. Exemplos de inativação por hidrólise de dois herbicidas

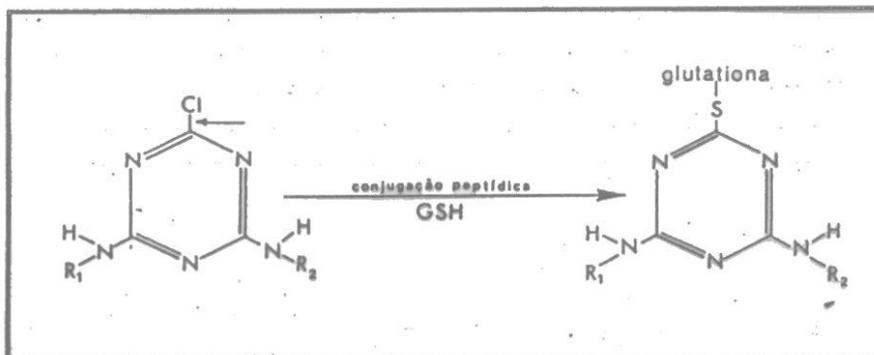
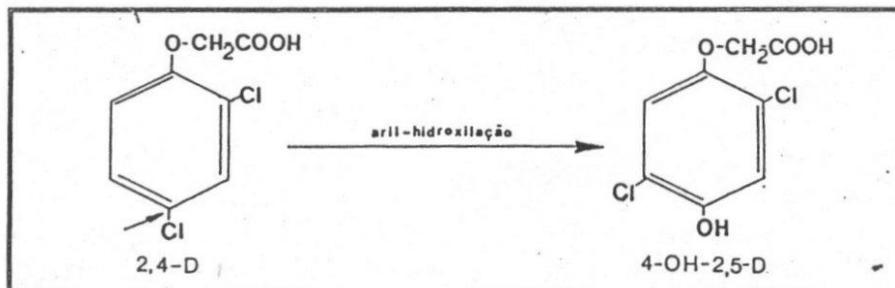
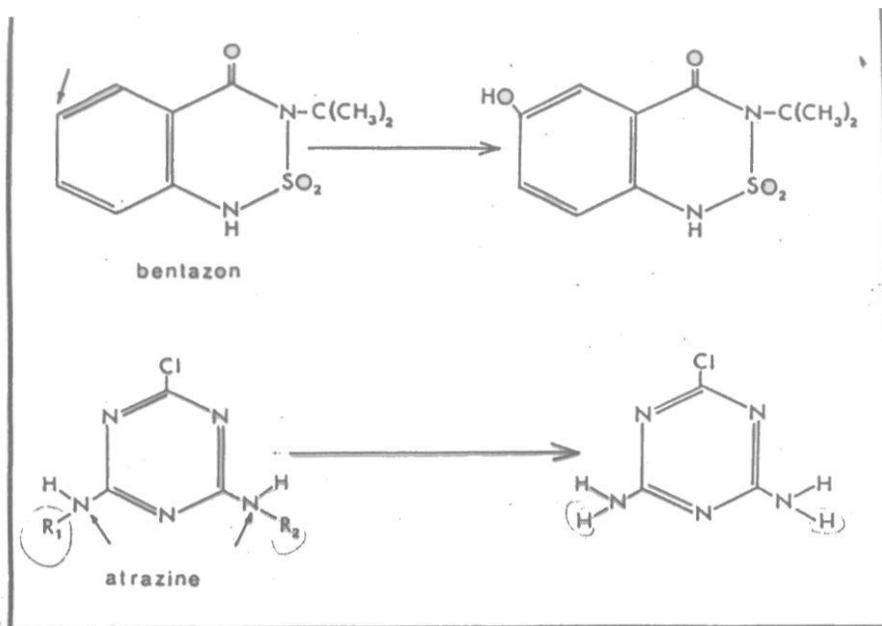


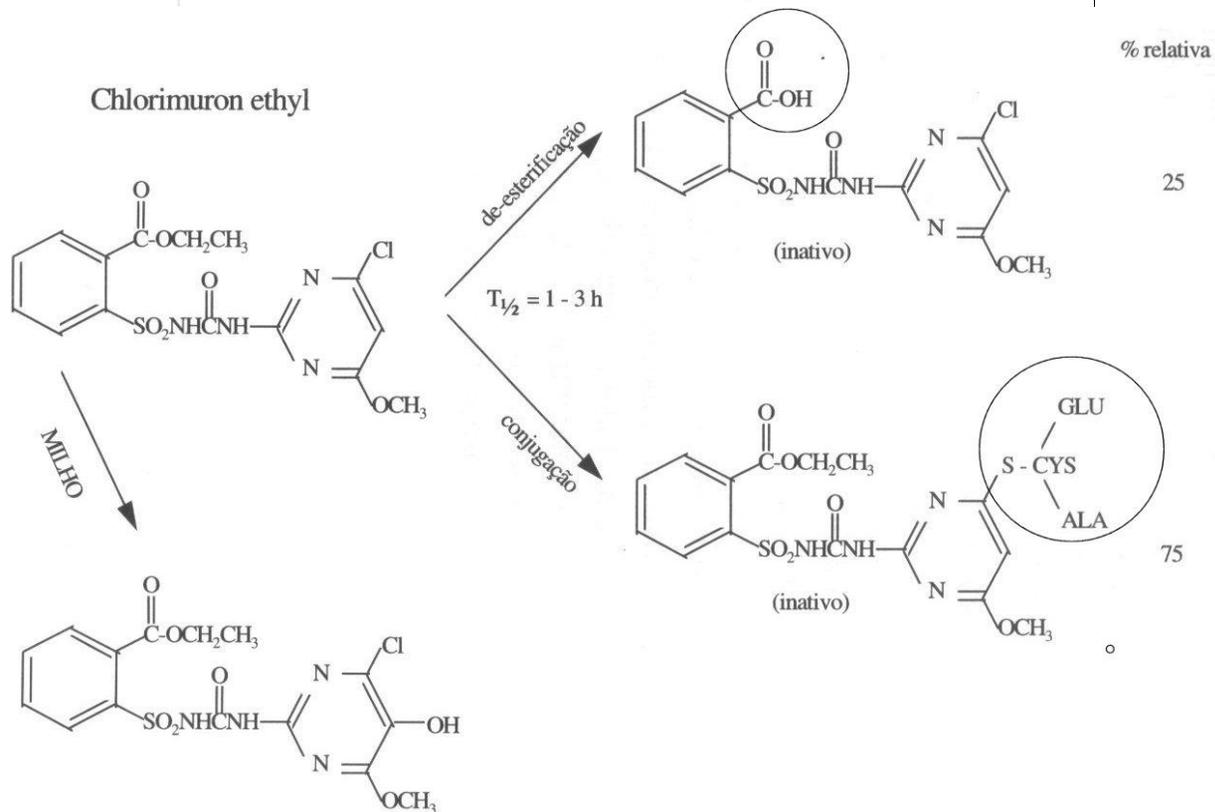
FIGURA 9.29. Inativação do atrazine por reação de conjugação.



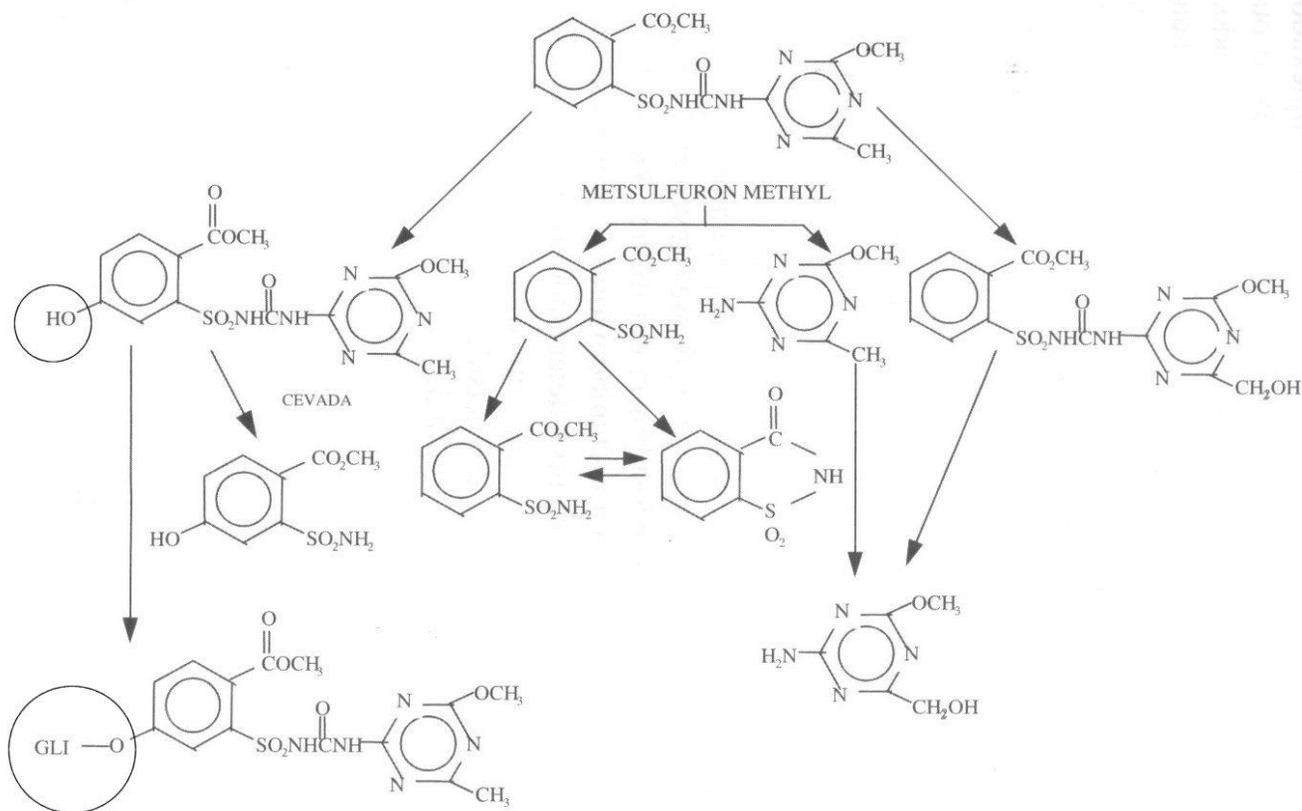
Inativação de 2,4-D por reação de oxidação.



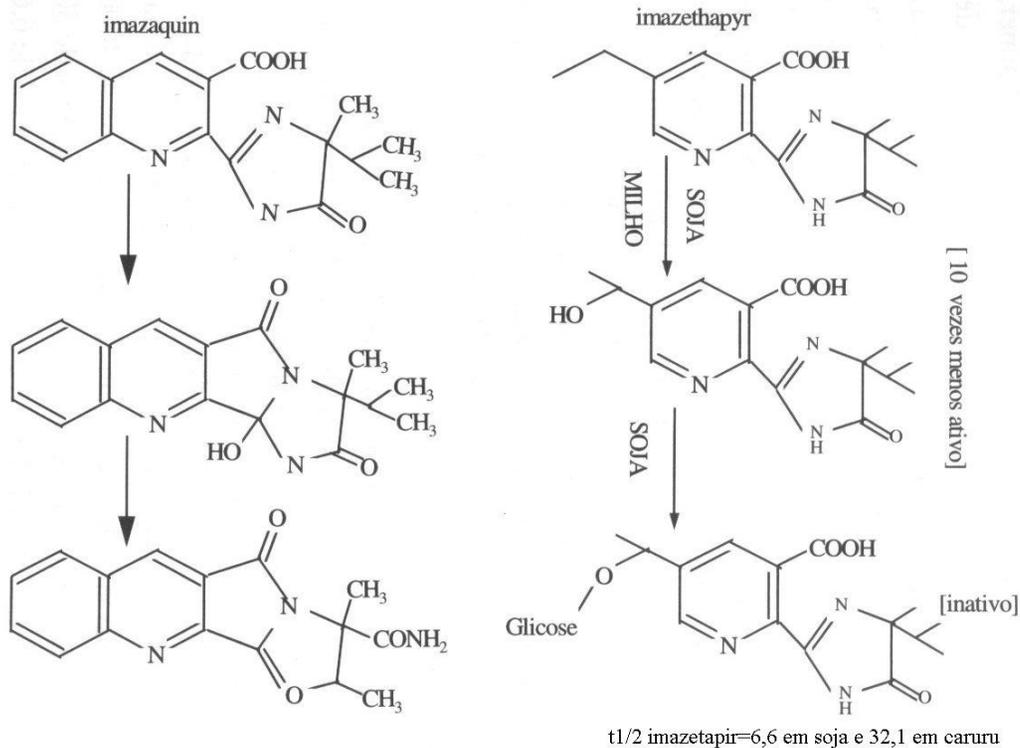
Inativação de bentazon e de atrazine por oxidação.



- Proposta metabólica do chlorimuron-ethyl em folhas de soja milho. Fonte: Brown, 1990.



- Proposta metabólica do metsulfuron- methyl em trigo e cevada. Fonte : Beyer et al., 1988. (nicosulfuron em milho)



- Metabolismo de imazaquin em soja e de imazethapyr em soja e milho. Fontes : Cole, 1994 e Liebl, 1995, respectivamente.

Literatura consultada

- ANDERSON, W.P. 1983. Weed science: principles. St. Paul, Wes Publ., 655 p.
- FLECK, N. G. 1989 Controle químico de plantas daninhas. (mimeografado). UFRGS - Fac. de Agronomia, Porto Alegre, RS, 131 p.
- SILVA, J.F. da. Herbicidas. Brasília, Associação Brasileira de Ensino Agrícola e Superior, 1983. Módulo 2, 4° pt. (Os defensivos agrícolas, sua utilização, sua toxicologia e a legislação específica).