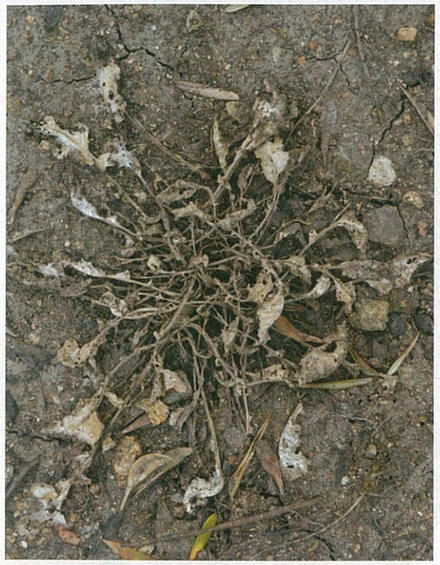
Ribas Vidal
João Portugal

MODOS DE ACÇÃO DOS HERBICIDAS

REACÇÕES QUÍMICAS NAS CÉLULAS
CARACTERISTICAS FÍSICO-QUIMICAS DOS HERBICIDAS
INIBIDOR DA ENZIMA GLUTAMINA SINTETASE
INIBIDOR DA ENZIMA EPSPS
INIBIDOR DE ACCASE
INIBIDOR DE SÍNTESE DE CAROTENO + INIBIDOR DE EPSPS

TEXTO E FOTOS
RIBAS VIDAL, JOÃO PORTUGAL



Efeito do herbicida.

Albinismo devido ao modo de ação de herbicida.

ESTUDO DOS HERBICIDAS PARA GESTÃO DE INFESTANTES EM POMÓIDEAS

Este capítulo inicia-se com uma explicação resumida de como ocorrem as reações químicas nas plantas. Este assunto visa esclarecer aspetos relacionados com a ação bioquímica dos herbicidas nas infestantes sensíveis. Posteriormente, no ponto 2 serão estudadas algumas características físico-químicas, que se consideram essenciais para entender a eficácia e o comportamento ambiental dos herbicidas. Por último apresentam-se os herbicidas disponibilizados pela BAYER CS, para gestão das infestantes em pomóideas.

1. Reações químicas nas células

Os herbicidas modernos inibem a actividade enzimática nos organismos susceptíveis. Enzimas são proteínas que aumentam a velocidade das reações químicas, possibilitando a ocorrência dessas reações nas células em condições de pressão e temperatura compatíveis com a vida do organismo. As enzimas são moléculas proteicas relativamente grandes que possuem um local catalítico (de reacção química) que é directamente envolvido com o(s) substrato(s) nas etapas que antecedem a reação química.

Na reação esquematizada na Figura 1.1 os compostos A e B são chamados substratos, enquanto os compostos C e D são chamados produtos, e a reação entre os produtos é acelerada devido à presença de uma enzima.

$$A + B \xrightarrow{\text{enzima}} C + D$$

Figura 1.1.- Representação esquemática de uma reação química.

As enzimas podem ser inibidas irreversivelmente ou reversivelmente. A inibição irreversível ocorre quando um inibidor sofre uma ligação covalente com um grupo funcional da enzima, dificultando a actividade catalítica da mesma. A inibição reversível, por sua vez, pode ser competitiva ou não competitiva. A inibição competitiva ocorre quando um inibidor liga-se ao local catalítico da enzima, mas ele pode ser removido com o aumento da concentração do substrato. A inibição não competitiva, que ocorre com a maioria dos herbicidas, é aquela onde um produto liga-se a um local diferente do catalítico, alterando a sua forma tridimensional, prejudicando, então, a actividade enzimática. Neste caso, o aumento do substrato não remove o inibidor do seu local de ligação, ou seja, a enzima fica inibida para sempre.

As reações químicas no interior da célula ocorrem em sequência, como se encontra ilustrado na Figura 1.2. Estas reações são catalisadas por cinco enzimas e o produto de uma reação é o substrato da reação seguinte. Se a enzima número 1 é inibida, então todo o conjunto das reações químicas representados na Figura 1.2 não ocorre e haverá uma acumulação do composto A. Nas células, o controlo das reações químicas de uma via metabólica normalmente ocorre devido à inibição da primeira enzima, designada enzima alostérica ou reguladora (enzima 1 no exemplo da Figura 1.2). Muitas vezes a enzima alostérica é inibida pelo produto final da via metabólica (composto F no exemplo da Figura 1.2), permitindo, assim, que um excesso do referido produto (F) limite o dispêndio de energia nas reações para a produção deste produto.

$$A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C \xrightarrow{3} D \xrightarrow{4} E \xrightarrow{5} F$$

Figura 1.2. Representação esquemática de uma série de reações químicas nas células.

Os herbicidas são, em geral, inibidores da primeira enzima de uma via metabólica importante na fisiologia vegetal. No exemplo da Figura 1.2, o herbicida inibe a enzima 1, impedindo a formação de todos compostos a partir do produto B. Os herbicidas que a Bayer disponibiliza para as pomóideas são inibidores das seguintes enzimas: enzima acetil-Coenzima A carboxilase (ACCase); enzima enolpiruvil shiquimato-P sintase (EPSPS); enzima glutamina sintetase (GS); enzima fitoeno desaturase (na síntese de caroteno).

2. Algumas características físico-químicas dos herbicidas

Algumas características físico-químicas, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, pKa, Kow, Koc e meia-vida, podem explicar a maioria dos aspetos relacionados com a eficácia e o comportamento ambiental dos herbicidas. Assim, de seguida, apresentam-se as definições destas características, que serão utilizadas mais à frente para explicar o comportamento dos produtos indicados para a gestão das infestantes.

2.1. Solubilidade em água

Esta característica indica a capacidade do composto se diluir na água. Existem sete categorias de solubilidade, de acordo com os valores de solubilidade em água (Quadro 2.1). Os herbicidas de aplicação ao solo e que apresentam alta solubilidade na água podem apresentar boa absorção e movimentação pelo xilema. Contudo, esses compostos podem ser sujeitos à lixiviação, dependendo do Koc e da meia-vida do composto no solo.

2.2. Pressão de vapor

Esta variável indica a capacidade de um composto passar da forma líquida para a forma gasosa. Existem quatro categorias de volatilidade em função dos valores de pressão de vapor (Quadro 2.2). No Sistema Internacional de Medidas, a unidade de medida para a pressão é expressa em Pascal (Pa). Contudo, tradicionalmente, muitos livros sobre herbicidas expressam a pressão de vapor em milímetros de mercúrio (mm Hg) (1 mm Hg = 133,3 Pa).

Quadro 2.1.-Significado dos valores de solubilidade em água.

	Categoria de solubilidade	Valores
1	Insolúvel	Menor do que 1 ppm
2	Solubilidade muito baixa	Entre 1 e 10 ppm
3	Solubilidade baixa	Entre 11 e 50 ppm
4	Solubilidade média	Entre 51 e 150 ppm
5	Solubilidade alta	Entre 151 e 500 ppm
6	Solubilidade muito alta	Entre 500 e 5000 ppm
7	Solubilidade extremamente alta	Maior do que 5.000 ppm

Assim, para facilitar a leitura e a conversão deste tipo de dados, apresenta-se no Quadro 2. 2 a equivalência entre as duas unidades de medida.

Colocando este assunto num contexto mais vasto, e até para servir como referência, sabe-se que entre todos os herbicidas disponíveis no mundo, a pressão de vapor varia entre 10^{2} e 10^{-7} mPa (mili Pascal) (ou 10^{-3} e 10^{-12} mm Hg), enquanto a água apresenta pressão de vapor 10^{6} mPa (17 mm Hg). Ou seja, a água apresenta pressão de vapor 10.000 (dez mil) vezes maior do que o herbicida mais volátil! Como a água é utilizada como diluente para aplicar a maioria dos produtos fitofarmacêuticos, deve utilizar-se tecnologia de aplicação adequada e ter em atenção as condições ambientais ideais para a aplicação destes produtos de modo a evitar perdas por volatilização dos herbicidas. Da mesma forma, os cuidados com a tecnologia de aplicação e com as condições ambientais minimizam problemas como o arrastamento no ar (deriva ou drift) dos herbicidas.

2.3. Constante de dissociação (pKa)

O pKa indica a constante de ionização ácida do composto e corresponde ao pH do meio onde 50% das moléculas estão na forma ionizada e 50% estão sob a forma neutra (Figura 2.1). Quando o pH do meio está uma unidade acima do valor pKa, então 80% das moléculas estão ionizadas (R-COO-); quando o pH do meio está duas unidades acima do pKa, 99% das moléculas estão ionizadas. Exemplificando, imagine que o herbicida A (HA) apresenta um pKa = 5,5. Assim, quando o solo tiver pH 5,5, por exemplo, então, 50% das moléculas estarão na forma neutra (RCOOH).

Quadro 2.2.-Categorias de volatilidade em função da pressão de vapor, expressa em duas unidades de medida.

	Categoria	Pressão de vapor (em mm Hg)	Pressão de vapor (em mPa)
1	Não volátil	Menor do que 10^{-8}	Menor do que 10^{-3}
2	Pouco volátil	Entre 10^{-7} e 10^{-5}	Entre 10^{-2} e 1
3	Medianamente volátil	Entre 10^{-4} e 10^{-3}	Entre 10 e 10^{2}
4	Muito volátil	Maior do que 10^{-2}	Maior do que 10^{3}

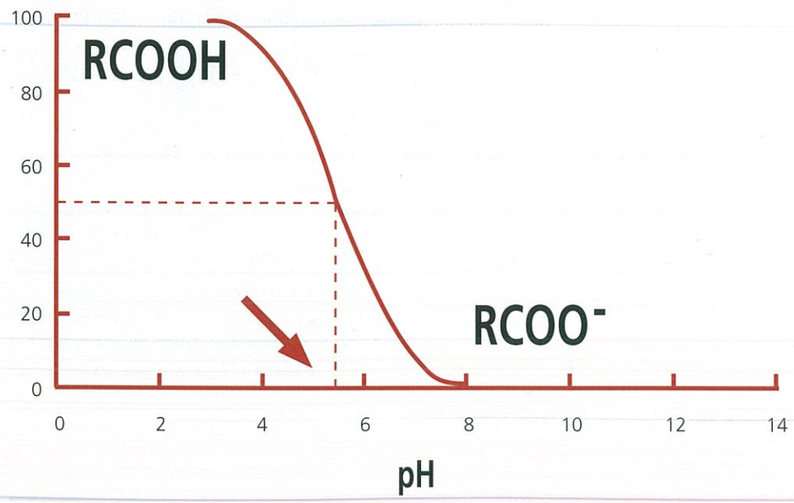


Figura 2.1.-Percentagem de composto na forma não iónica (R-COOH) em função do pH do meio (seta indica o pKa = 5,5).

Caso o solo tenha pH 7,5, 99% das moléculas estarão ionizadas (RCOO-) (Figura 2.1).

2.4. Partição octanol-água (Kow ou P)

Kow é a sigla para partição octanol-água que é um indicador da lipofilicidade (afinidade por lipídos, um indicador da afinidade pela membrana celular ou pela matéria orgânica) dos compostos. Herbicidas muito lipofílicos apresentam Kow > 100 (Quadro 2.3), têm alta adsorção aos colóides do solo e menor disponibilidade para lixiviação e absorção pelas plantas.

A translocação dos herbicidas no floema depende de sua lipofilicidade (indicada pelo Kow). Herbicidas com Kow elevado (Kow > 10000) ficam adsorvidos às estruturas lipofílicas da planta (membranas) e são imóveis. Assim, herbicidas e outras substâncias só são móveis no floema quando apresentam características adequadas de pKa e de Kow, que lhes permitem serem retidos no floema

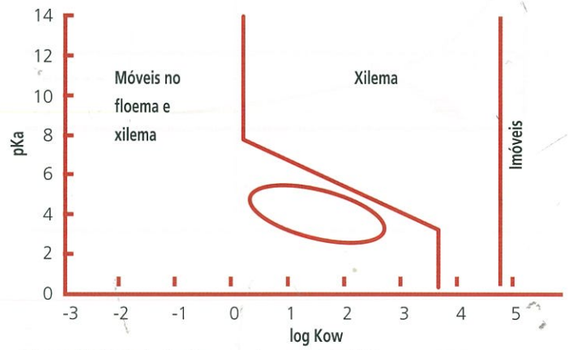


Figura 2.2.-Efeito de pKa e Kow na movimentação de herbicidas.

durante tempo suficientemente longo para serem translocados a longas distâncias. Na Figura 2.2, apresentam-se as combinações possíveis destas duas características físico-químicas e como elas afetam a mobilidade no xilema e no floema.

Verifica-se no Quadro 2.3 que os valores de Kow apresentam amplitude muito elevada (variam de 0,001 até 100.000), pelo que na Figura 2.2 opta-se por utilizar o logarítimo do valor. Assim, Kow = 1000 apresenta log Kow = 3. Da mesma forma, Kow = 0,01 apresenta log Kow = -2.

De acordo com as características físico-químicas, os herbicidas podem apresentar um dos três tipos de movimentação descritos na Figura 2.2: **ser móvel no floema e xilema (apossimplásticos); apenas móvel no xilema (apoplástico); ou imóvel (designados de contacto, quando aplicados nas folhas)**. Ainda na Figura 2.2 pode observar-se um círculo, no interior do qual encontram-se os pontos que relacionam as características físico-químicas dos herbicidas que possibilitam óptima mobilidade no floema.

2.5. Constante de adsorção (Kd) e Koc

O Kd é um indicador da afinidade do herbicida pelos colóides orgânicos e minerais do solo. Em geral, a adsorção do herbicida aos colóides segue a equação de Freundlich (Figura 2.3), onde K e n são constantes. Quando n = 1, então K é denominado constante de adsorção (Kd). Koc é a divisão do Kd pelo teor de carbono orgânico do solo, sendo um indicador da afinidade do herbicida com o carbono orgânico. Existe alta correlação entre o Koc e o Kow, pois quanto mais lipofílico é o herbicida, maior é a sua adsorção à fracção orgânica do solo e menores são as perdas por lixiviação, o que tem como consequência haver uma menor

Quadro 2.3.-Lipofilicidade em função do Kow ou log de Kow.

Log Kow ou log P	Kow ou P	Lipofilicidade
< 0,1	< 1	Hidrofílico
0,1 a 1	1 a 10	Medianamente lipofílico
1 a 2	10 a 100	Lipofílico
2 a 3	100 a 1000	Muito lipofílico
> 3	> 1000	Extremamente lipofílico

disponibilidade do produto na solução do solo para absorção por parte das plantas. Chama-se a atenção para o facto do valor do Koc indicado para cada herbicida ser um valor médio encontrado na bibliografia consultada.

2.6. Meia-vida

Esta variável indica a rapidez de decomposição de um herbicida no solo. A decomposição dos herbicidas segue a equação logarítimica (Figura 2.4), onde -k é a constante de degradação, H é a quantidade do herbicida remanescente no solo e t é o tempo após a aplicação. A meia-vida (t1/2) é o tempo necessário para que a concentração do herbicida no solo atinja metade da concentração que foi aplicada, sendo uma característica que dependente do tipo de solo e das condições ambientais. O valor indicado para cada herbicida é o valor médio encontrado na literatura. No Quadro 2.4 apresenta-se a classificação dos herbicidas de acordo com a sua meia vida.

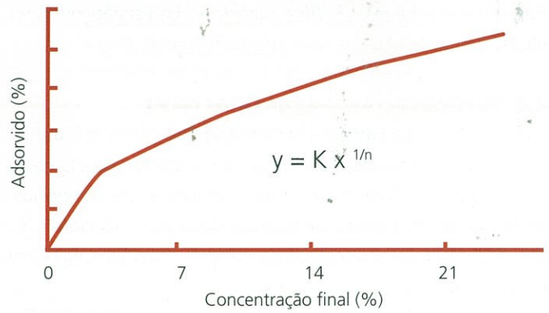


Figura 2.3.-Adsorção de herbicidas aos colóides do solo em função da concentração final na solução.

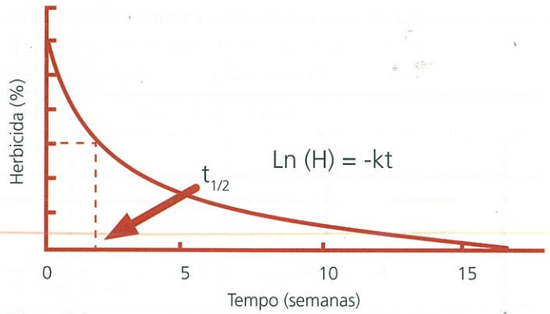


Figura 2.4.-Meia-vida (t1/2) do herbicida no solo em função do tempo após a aplicação.

Quadro 2.4.-Persistência de herbicidas de acordo com a meia-vida.

Meia-vida (dias)	Classificação
< 30 dias	Não persistente
30 a 180	Medianamente persistente
180 a 360	Persistente
> 360	Altamente persistente

PRINCIPAIS MODOS DE AÇÃO DOS HERBICIDAS: SOLUÇÕES BCS EM POMÓIDEAS

A família Rosaceae possui diversas espécies frutícolas, das quais destacam-se a amendoeira, a cerejeira, a macieira, a pereira e o pessegueiro. Os herbicidas da Bayer CropScience (BCS) indicados para controle de adventícias nas principais culturas da famílias das Rosaceae englobam um total de quatro produtos (Quadro 1). Convém salientar que outras culturas também pertencem à família botânica Rosaceae, incluindo-se nestas a ameixeira (onde o Zarpa está registado) e o morangueiro (onde o Basta S e o Targa Gold estão registados).

Estes herbicidas (Quadro 1.1) atuam em quatro vias bioquímicas distintas, nomeadamente: inibidor da enzima glutamina sintetase (Basta S), inibidores da enzima enol-piruvil shikimato fostato sintase (EPSPS) (Roundup UltraMax), inibidor da enzima acetil-CoA carboxilase (Targa Gold) e uma associação de inibidor de EPSPS com inibidor de síntese de caroteno (Zarpa). Inicia-se o texto apresentando-se os principais atributos de cada um desses herbicidas, organizados por ordem alfabética do nome comercial e enfatizando-se o mecanismo de ação e outras características físicas, químicas e biológicas das infestantes sensíveis.

Quadro 1.1.-Herbicidas BCS indicados para o controle das infestantes nas principais culturas da família das Rosaceae.

Herbicidas BCS	Amendoeira	Cerejeira	Macieira	Pereira	Pessegueiro
Basta S	-	-	Sim	Sim	Sim
Roundup UltraMax	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Targa Gold	-	-	Sim	Sim	Sim
Zarpa	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

1. Herbicida BASTA S
(inibidor da enzima glutamina sintetase)

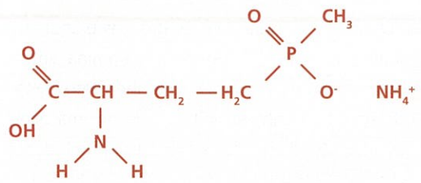


Figura 1.1.-Fórmula química do herbicida **glufosinato de amónio**.

1.1. Identificação do herbicida

A substância ativa glufosinato de amónio (Figura 1.1), também referida como glufosinato, apresenta-se no mercado sob a designação comercial de Basta S (Quadro 1.2). O isomero L de glufosinato é um herbicida não seletivo, para aplicação em pós-emergência, que controla mono e dicotiledoneas anuais.

1.2. Modo de ação

O glufosinato é um inibidor competitivo da enzima glutamina sintetase (GS = EC 6.3.1.2), tendo como função a inibição da primeira reação de incorporação da amónia nas células vegetais. Essa enzima catalisa a reação que envolve a amônia e o glutamato originando glutamina (Figura 1.2). Em seguida a enzima amino-transferase (GOGAT) transfere o grupo amina da glutamina para o cetoglutarato originando duas moléculas de glutamato. Uma das moléculas de glutamato é reaproveitada para nova incorporação de amónia, enquanto que a outra molécula de glutamato pode sofrer transaminações com diversos ceto-ácidos (entre eles o glioxilato) formando aminoácidos e recuperando o cetoglutarato (Figura 1.2).

O herbicida glufosinato tem a sua ação fitotóxica explicada por pelo menos quatro processos fisiológicos: a) acumulação de amónia nos cloroplastos; b) inibição da enzima RUBISCO devido à acúmulação de glioxilato na fotorrespiração (pela ausência de transaminação); c) redução do pH no interior do cloroplasto, dificultando a síntese de ATP; e d) inibição da redução de nitrato, dependente da luz.

Os primeiros sintomas de fitotoxicidade devidos à ação do glufosinato são: emurchecimento e clorose foliar que ocorrem entre três e cinco dias após a aplicação, sendo seguidos por necrose que pode ocorrer até duas semanas após os sintomas iniciais. Estes sintomas ocorrem mais rapidamente quando as plantas estão sob condições de alta luminosidade e a humidade do ar e do solo são também elevadas.

O glufosinato não é seletivo para as plantas, devendo-se tomar o cuidado de fazer aplicações dirigidas às folhas das infestantes, sem atingir a cultura.

Quadro 1.2.-Herbicida inibidor de GS indicado para o controlo de infestantes em Rosaceae.

Local de acção	**inibidor de glutamina sintetase**
Grupo químico	ácido aminofosfônico
Substância ativa	**glufosinato de amónio (13,5%) (150 g/L)**
Formulação	Solução aquosa
Marca comercial	**BASTA S**

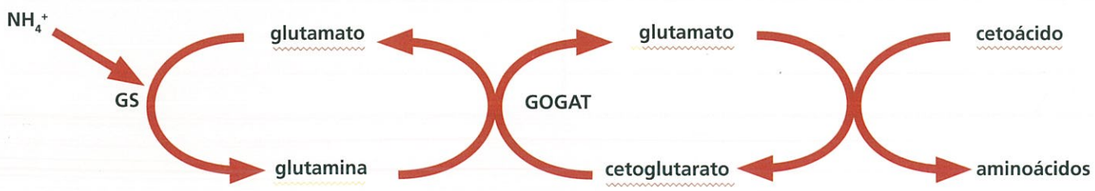


Figura 1.2. Representação esquemática da via de incorporação de amônia nas células vegetais.

1.3. Principais características do glufosinato

O glufosinato é muito hidrofílico e requer a adição de um molhante para melhorar a absorção do produto. A absorção de glufosinato pelas folhas é lenta e requer até seis horas sem chuvas após a aplicação para que o controlo das infestantes seja adequado.

No Quadro 1.2 apresentam-se algumas características físicas e químicas que interferem na ação do glufosinato.

Dependendo da espécie infestante, o glufosinato pode ser móvel no xilema, principalmente quando as condições ambientais após a aplicação sejam de baixa luminosidade. Em geral, é um herbicida de contacto o que obriga a uma boa distribuição do produto nas folhas para que a eficácia seja alta. Os valores de pKa e log Kow (Quadro 1.2) indicam que glufosinato não é translocado significativamente nas plantas.

O glufosinato apresenta média adsorção aos colóides do solo, como é indicado pelo Koc (Quadro 1.2). Mas, o seu potencial de lixiviação no perfil do solo é baixo devido à rápida e intensa biodegradação no solo. A meia-vida de glufosinato na maioria das condições é de uma semana, podendo atingir os 20 dias em condições secas e frias (Quadro 1.2).

Quadro 1.2.-Características físicas e químicas do **glufosinato**.

	Solubilidade em água (ppm)	Pressão de vapor (mPa)	pka	Log Kow	Koc (mL/g)	Meia vida (dias)
Glufosinato	500.000	10^{-2}	9,15	-4,0	755	7-20

Fonte: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/reports

2. Herbicidas Roundup UltraMax
(inibidor da enzima EPSPS)

2.1 Identificação dos herbicidas

$$HO_2CCH_2NHCH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OH)_2$$

Figura 2.1.-Fórmula química do herbicida **glifosato**.

O inibidor da enzima EPSPS (Roundup UltraMax) contém a substância ativa glifosato (Figura 2.1). O glifosato pertence ao grupo dos derivados da glicina. Esse inibidor de EPSPS é um herbicida não seletivo, que controla espécies mono e dicotiledôneas anuais e vivazes (perenes). São aplicados em pós-emergência. No caso das pomóideas o glifosato deve ser aplicado de uma forma dirigida às infestantes, tomando-se o cuidado de não atingir as plantas cultivadas.

Quadro 2.1.-Inibidor de EPSPS indicado para controlo de infestantes em culturas rosaceae.

Local de acção	**Inibidores de EPSPS (enolpiruvil shiquimato fostafo sintase)**
Grupo químico	derivados da glicina
Substância activa	**glifosato (360 g/L)**
Formulação	Solução aquosa (SL)
Marca comercial	**ROUNDUP ULTRAMAX**

2.2. Modo de ação

A enzima EPSPS (5-enolpiruvoilshiquimato 3-fosfato sintase) está presente na via de síntese dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano) que ocorre no interior do cloroplasto (Figura 2.2). Esta via biossintética inicia-se a partir da união do fosfoenolpiruvato (PEP) com a eritrose-4P (E4P) (ambos produzidos na fotossíntese) pela enzima DHAPS. Após várias reações, produz-se shiquimato que se fosforiliza, produzindo shiquimato-3-P (S3P) (Figura 2.2). A EPSPS cataliza a reação do S3P e PEP para produzir 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato (EPSP). Essa reação ocorre em duas etapas: inicialmente a enzima EPSPS liga-se ao S3P, formando o complexo EPSPS-S3P; posteriormente o PEP encaixa-se nesse complexo, permitindo que a reação prossiga produzindo EPSP (Figura 3.2). O glifosato liga-se ao complexo EPSPS-S3P e impede a ligação de PEP, portanto, interrompe a síntese dos aminoácidos aromáticos (Vidal, 2011). A inibição da enzima EPSPS desvia compostos fotossintetizados para a via do shiquimato, pelo aumento da atividade da enzima DAHPS (primeira enzima na via do shiquimato e reguladora da mesma). Isto representa um efeito secundário importante da ação do glifosato, que reduz drasticamente a eficiência fotossintética (Vidal, 2011).

Em resumo, as plantas são controladas pelo inibidor de EPSPS devido a: menor produção de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano); redução na síntese proteíca; e pela baixa eficiência fotossintética. Além disso, a via do shiquimato é precursora de vários outros compostos aromáticos importantes como vitaminas (K e E), hormonas (auxina, etileno), alcalóides, lenhina, antocianina, fitoalexinas e vários outros produtos secundários. Estima-se que 35% ou mais da massa seca das plantas é apresenta derivados da via do shiquimato, ou ainda que 20% do carbono fixado pela fotossíntese segue por essa via metabólica.

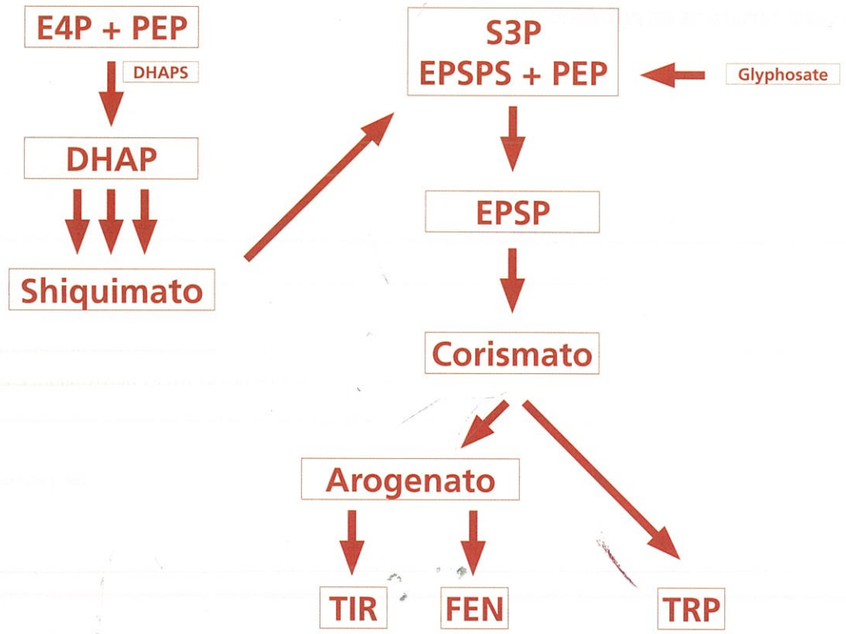


Figura 2.2.-Representação esquemática da via metabólica de síntese de aminoácidos aromáticos.

2.3 Sintomas

Os sintomas nas plantas tratadas desenvolvem-se lentamente. Sob condições de clima quente e húmido os sintomas ocorrem até 10 dias, mas sob clima frio e/ou seco podem levar até 30 dias para se manifestarem. Sintomas de clorose surgem nas regiões meristemáticas ou nas folhas mais jovens, seguida de necrose foliar entre uma e três semanas após a aplicação, de acordo com a suscetibilidade da espécie. A folhagem às vezes torna-se roxo-avermelhada em algumas espécies.

Nas novas rebentações das plantas perenes aparecem estrias brancas. Em algumas infestantes dicotiledoneas podem ocorrer novas rebentações provenientes de gemas laterais, as quais ocorrem devido ao desequilíbrio dos níveis de auxina e etileno nas plantas (triptofano é precurssor de auxinas/etileno). Deve-se ajustar a dose de acordo com a espécie para garantir a eficácia do produto.

2.4. Selectividade

Glifosato não é selectivo para as culturas. Podem ser utilizados seletivamente quando se faz a separação de adventícias e culturas no tempo ou no espaço. Por exemplo, pode também ser utilizado seletivamente na cultura da família das Rosaceae quando são realizadas aplicações dirigidas às infestantes, evitando atingir as folhas das plantas cultivadas.

2.5. Principais características do glifosato

No Quadro 2.2 apresentam-se as características físicas e químicas que interferem com a ação do glifosato.

Este herbicida é absorvido pelas folhas das infestantes, sendo necessário um período de seis horas sem chuvas após a aplicação para maximizar a eficácia do produto. A absorção é dificultada quando as plantas estão em condições de stress hídrico. Deve evitar-se aplicar este herbicida quando as infestantes estão cobertas com poeira, pois ocorrerá uma elevada adsorção das moléculas do herbicida aos colóides de solo, dificultando o contacto do herbicida com a cutícula foliar. Estes produtos não são absorvidos pelo tronco de arbustos e árvores.

As características de pka e Kow (Quadro 2.2) indicam que a translocação do glifosato ocorre pela via apossimplasto (xilema e floema) e está dependente da movimentação de fotoassimilados.

A translocação pode ser prejudicada quando as condições ambientais após a aplicação forem desfavoráveis, tais como baixas temperaturas e dias nublados, que conduzem a um atraso no aparecimento dos sintomas de toxicidade e da morte das plantas. O controlo de plantas vivazes requer que o produto seja translocado até as partes subterrâneas responsáveis pela reprodução vegetativa. Portanto, as aplicações destes herbicidas em infestantes vivazes (perenes) devem ser realizadas em estádios vegetativos anteriores ou próximos da floração, para maximizar a translocação e a eficácia do produto. Estes herbicidas são pouco metabolizados pelas plantas.

O glifosato possui um dos Koc (Quadro 2.2) mais elevados dentre todos os herbicidas e, portanto, tem elevada afinidade com os colóides orgânicos e minerais do solo, pelo que são herbicidas que sofrem forte adsorção aos colóides do solo. Assim, este herbicida não apresenta atividade residual e a sua lixiviação no perfil dos solos é mínima. Além destes aspetos, este composto tem baixa volatilização (baixa pressão de vapor) e insignificante fotodecomposição. Por outro lado, não é um produto persistente e apresenta meia vida de cinco a 21 dias (Quadro 2.2). Além disto, a decomposição microbiana é o principal processo de dissipação destes herbicidas no ambiente.

Quadro 2.2.-Características físicas e químicas do **glifosato**.

	Solubilidade em água (ppm)	Pressão de vapor (mPa)	pka	Log Kow	Koc (mL/g)	Meia vida (dias)
Glifosato	10.500	10^{-2}	5,6	-3,2	21699	5-21

Fonte: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/reports.

3. Herbicida Targa Gold

(INIBIDOR DE ACCase)

3.1. Identificação do herbicida

Os herbicidas inibidores da ACCase são conhecidos como anti-gramineas. São aplicados em pós-emergência e são seletivos nas culturas dicotiledoneas em geral, não apresentando qualquer efeito em ciperaceas (e.g. junças). No Quadro 3.1 apresenta-se o nome comercial, o local de ação do herbicida, o grupo químico a que pertence, a substância ativa e o tipo de formulação.

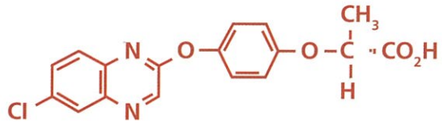


Figura 3.1.-Fórmula química do herbicida **quizalofope**.

O herbicida Targa Gold possui como substância ativa o quizalofope-p-etilo, que após absorção pelas folhas é convertido em quizalofope-p, uma molécula que tem actividade herbicida (Figura 3.1).

Quadro 3.1.-Herbicida inibidor de ACCase indicado para controlo de infestantes em culturas Rosaceae.

Marca comercial:	**TARGA GOLD**
Local de ação:	**Inibidor de ACCase (acetil CoA carboxilase)**
Grupo químico:	ariloxifenoxipropionato
Substância ativa:	**quizalofope-p-etilo (50 g/L)**
Formulação:	Concentrado emulsionado (CE)

3.2. Modo de acção

A síntese de lipídios nas plantas ocorre no citoplasma das células e nos plastídeos. A primeira reacção na via metabólica de síntese dos lipídios envolve a carboxilação da acetil-CoA, o que é feito com a intervenção da enzima Acetil-CoA carboxilase (ACCase) (Figura 3.2). Esta reação ocorre em três etapas principais: a) o CO_2 liga-se à enzima; b) a acetil-CoA liga-se à enzima; c) ocorre a transferência do CO_2 da enzima para a acetil-CoA (Figura 3.2).

A enzima ACCase é inibida (de forma reversível e não competitiva) pelos herbicidas anti-gramineas, sendo que a última etapa da reação enzimática não ocorre, impedindo a formação de malonil-CoA, bloqueando, deste modo, a reação inicial da via metabólica de síntese dos lipídios.

Quando há inibição da enzima ACCase que está presente nos cloroplastos, não se formam lipídos, comprometendo-se assim a formação e manutenção das membranas lipo-proteicas dos diversos organelos e da própria célula. De facto, cerca de 5 a 10% da massa seca das células vegetais é formado por lipídos, sendo quase todo ele encontrado nas membranas dos organelos e das células. A diminuição da síntese de lipídos, devido à inibição da ACCase promove danos às membranas celulares das plantas sensíveis.

3.3. Sintomas

O crescimento das plantas sensíveis cessa logo após a aplicação. Os primeiros sintomas do efeito herbicida em plantas sensíveis são notados inicialmente na região meristemática, onde a síntese de lipídos para a formação de membranas é muito intensa. Em

Figura 3.2.-Representação esquemática da via metabólica de síntese dos lipídios.

gramíneas, os meristemas (próximos aos entre-nós) sofrem descoloração, ficam acastanhados e desintegram-se. As folhas recém formadas ficam cloróticas e morrem entre uma e três semanas após o tratamento. Folhas mais desenvolvidas podem adquirir coloração arroxeada, alaranjada, ou avermelhada e, às vezes, no início do desenvolvimento dos sintomas podem-se confundir com a deficiência em fósforo. Folhas de gramíneas tratadas com sub-doses deste composto apresentam coloração intervenal branca.

3.4. Selectividade para as culturas da família das Rosaceae

As espécies dicotiledoneas como todas as plantas da família das Rosaceae, apresentam duas formas de ACCase. O citoplasma contém a forma de ACCase uniproteica, enquanto que os plastídeos (cloroplastos) contêm ACCase composta de várias sub-unidades. A ACCase presente nos cloroplastos das dicotiledoneas é insensível à ação dos anti-gramineas, sendo suficiente para produzir todo o malonil-CoA necessário para a célula.

As gramíneas apresentam o tipo de ACCase uniproteico tanto no citoplasma como nos plastídeos. A ACCase das gramíneas é formada uma única proteína responsável por todas as etapas da incorporação de CO2 na acetil-CoA, sendo sensível à ação dos anti-gramineas.

3.5. Principais características do quizalofope

No Quadro 3.2 apresentam-se as características físicas e químicas que interferem na ação do quizalofope.

Os valores de pka e Kow do Quadro 3.2 correspondem a moléculas de quizalofope-p-etilo. Estes valores explicam a rápida absorção do produto através das folhas, o que faz com que mesmo que ocorra precipitação 1 a 2 horas após a aplicação a eficácia do produto não seja afetada.

É importante lembrar que o Targa Gold possui na sua formulação um agente molhante que favorece a absorção foliar. Isto favorece a ação herbicida e simplifica as operações agrícolas, pois não requer que sejam adicionados outros compostos à calda de aplicação. Chama-se a atenção para o facto deste produto não dever ser aplicado em mistura com outros herbicidas, pois pode limitar a sua absorção pelas infestantes, e deste modo comprometer a sua atividade. É também de notar que a absorção do herbicida anti-gramíneas é limitada quando as infestantes se encontram em stress hídrico.

Uma vez que o quizalofope-p-etilo tenha atravessado a superfície das folhas ele atinge a parede celular das células da epiderme onde é convertido em quizalofope-p. Na forma de ácido, o quizalofope-p (Figura 3.2) passa a ter características que lhe permitem ser translocado pelo apossimplasto, ou seja, movimenta-se na planta tanto pelo xilema como pelo floema. Contudo existem diferenças na capacidade de translocação de acordo com a espécie infestante e a fase de desenvolvimento das plantas.

A adsorção de quizalofope aos colóides do solo é média. Mas, este herbicida não lixívia no perfil do solo devido à sua elevada biodegradação. O quizalofope não apresenta volatilização ou fotodecomposição. O principal processo de dissipação do quizalofope é a rápida biodegradação que ocorre no solo. Por isso, apresenta baixa persistência no ambiente e tem uma meia-vida de apenas dois dias (Quadro 3.2).

Quadro 3.2.-Características físicas e químicas de **quizalofope**.

	Solubilidade em água (ppm)	Pressão de vapor (mPa)	pka	Log Kow	Koc (mL/g)	Meia vida (dias)
Quizalofope	0,6	10^{-4}	-	4,6	1816	2

Fonte: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/reports.

4. Zarpa - ASSOCIAÇÃO DE HERBICIDAS

(Inibidor de síntese de caroteno + Inibidor de EPSPS)

Zarpa é a marca comercial de um herbicida que contém duas substâncias activas: diflufenicão e glifosato (Quadro 4.1). Como o glifosato (inibidor de EPSPS) já foi apresentado anteriormente, neste ponto serão apenas apresentadas as características do inibidor da síntese de carotenóides. O diflufenicão (Figura 4.1) tem atividade em pré-emergência e pós-emergência inicial das infestantes para controlo seletivo de espécies mono e dicotiledoneas anuais e algumas perenes. Este herbicida produz um sintoma característico e inconfundível que é o branqueamento das folhas das plantas sensíveis.

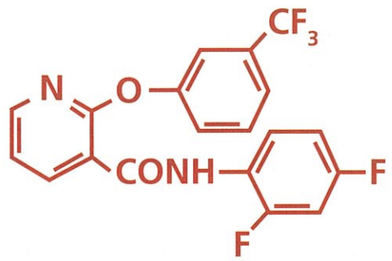


Figura 4.1.-Fórmula química do herbicida **diflufenicão**.

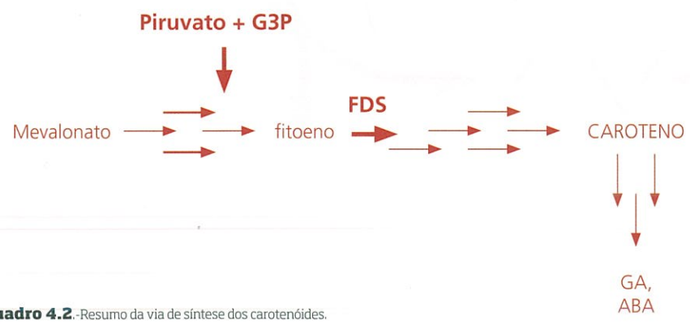
Quadro 4.1.-Herbicida inibidor de caroteno + EPSPS indicado para o controlo de infestantes em culturas da família Rosaceae.

Local de ação:	**Inibidor de caroteno** (enzima Fitoeno Desaturase)	**Inibidor de EPSPS**
Grupo químico:	Carboxamidas	Derivado de glicina
Substância ativa:	Diflufenicão (40 g/L)	Glifosato – isopropilamônio (160 g/L)
Marca comercial:	**ZARPA**	

4.2. Modo de ação

O modo de acção do inibidor de EPSPS já foi apresentado anteriormente. Aqui será apresentado o herbicida que actua na via que conduz à síntese de caroteno (Figura 4.2). Esta via metabólica é muito importante porque nas plantas produz esteróis, ácido giberélico, ácido abscisico (ABA), vitamina E (tocoferol), vitamina K, carotenóides, fitol, plastoquinona, entre outros compostos.

Nas plantas, a síntese de caroteno ocorre no cloroplasto com a união das moléculas de glicose-3-fosfato (G3P) e piruvato e produz deoxi-D-xilulose-5-fosfato. Depois de algumas reações dá-se a produção de fitoeno, um composto com 40 carbonos, o qual sofre dessaturação, produzindo fitoflueno, que segue até a formação de caroteno. A dessaturação é catalisada por fitoeno desaturase (FDS) (Figura 4.2).



Quadro 4.2.-Resumo da via de síntese dos carotenóides.

O herbicida diflufenicão é inibidor não competitivo reversível da enzima fitoeno desaturase e impede a formação de fitoflueno e zeta-caroteno. Os carotenóides estão presentes nas membranas do cloroplasto e têm a função de dissipar, na forma de calor, o excesso de energia química acumulada pelas clorofilas. Os carotenos e a vitamina E também evitam a ação tóxica de radicais livres. O efeito destes herbicidas pode ser explicado, em parte, pela ausência de carotenóides nos cloroplastos, e consequente peroxidação de lipídos que conduz a destruição das membranas, com posterior morte das plantas sensíveis.

A peroxidação de lipídios pode ocorrer por dois processos:

a) reação da clorofila "triplet" com oxigénio formando radicais de oxigénio, que, por sua vez, oxidam os lipídos;

b) reação das clorofilas "triplets" diretamente com os lipídos.

A peroxidação dos lipídos das membranas das células e organelos dos animais e plantas ocorre devido a presença de radicais livres (R*). Entre os radicais livres existentes nos organismos vivos, destacam-se o superóxido (O_2-), o oxigénio singleto ($^1O_2$), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o radical hidroxila (OH*) e as clorofilas "triplets". Estes compostos são chamados radicais livres, pois possuem alta reatividade devido à presença de elétrões extras ou devido à rotação invertida dos eletrões.

A via esquemática de peroxidação de lipídos está esquematizada na Figura 4.3. Os lipídos das membranas celulares normalmente estão estáveis. Na presença de radicais livres, os lipídos adquirem energia suficiente (e eletrões extra) para também ficarem reativos (radical lipídico). Os radicais lipídicos reagem com o oxigénio tornando-se ainda mais reativos (peróxido de radical lipídico). Estes compostos causam um efeito dominó, porque promovem reações em cadeia com outros lipídos da membrana formando radicais lipídicos, tornando-se peroxidados no processo. Uma vez peroxidados, os lipídos são decompostos até etano e outros compostos carbono, promovendo a destruição da membrana dos organelos e das células e consequente morte da planta.

Um mecanismo natural da célula se prevenir contra os efeitos da clorofila "triplet" é a dissipação da energia extra desta forma de clorofila através dos carotenóides. Contudo, quando o diflufenicão actua nas plantas, reduz-se a quantidade de carotenos produzidos e, assim, os carotenóides já existentes não conseguem mitigar os efeitos nocivos da clorofila "triplet". Após a aspersão do herbicida, se ocorrem condições ensolaradas, observa-se a morte mais rápida das plantas tratadas, comparadas com plantas em condições nubladas ou de escuro.

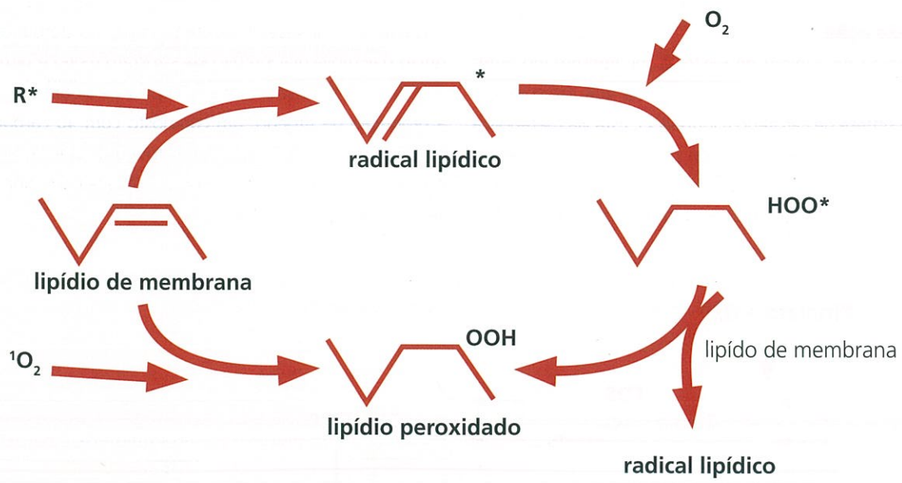


Figura 4.3.-Representação esquemática da peroxidação dos lipídos (ver texto).

Um efeito indirecto da falta de caroteno decorre da falta de ABA (proveniente de beta-caroteno). O decréscimo da concentração de ABA nas células provavelmente atrasa o encerramento dos estomas quando a planta é submetida a stress hídrico. Assim a planta não consegue limitar as perdas de água e ocorre dessecação intensa e rápida das plantas tratadas com estes herbicidas, podendo levá-las à morte.

4.3. Sintomas

As plântulas emergem do solo com coloração branca e algumas vezes com coloração rosa ou arroxeada. Excepto a coloração, a morfologia das plantas parece inalterada. Dias após a emergência as plântulas ficam acastanhadas e em seguida morrem.

Plantas sensíveis, quando aspergidas num estádio de desenvolvimento precoce apresentam sintomas de clorose ou branqueamento das folhas. Posteriormente ocorre redução do crescimento e necrose, o que finalmente leva à morte da infestante.

A seletividade do diflufenicão dependente, pelo menos em parte, da destoxificação pelas culturas. No caso das culturas da família das Rosaceae, o ZARPA é aplicado em jacto dirigido às folhas das infestantes pelo que o glifosato controla as plantas já emergidas e o diflufenicão garante um efeito residual. Assim, a seletividade também se deve ao posicionamento diferencial do herbicida e das raízes das plantas cultivadas.

4.4. Principais características dos inibidores de síntese de carotenóides

O diflufenicão é absorvido facilmente pelos tecidos meristemáticos nas folhas e raízes devido à sua elevada lipofilicidade (Quadro 4.2). Quando aplicado sobre as folhas das infestantes atua como um produto de contacto e não é translocado. Assim, deve-se propiciar boa distribuição do produto na folhagem. Nesta associação, o diflufenicão permite atividade residual previnindo a emergência de infestantes.

Quadro 4.2.-Características físicas e químicas do diflufenicão.

	Solubilidade em água (ppm)	Pressão de vapor (mPa)	pka	Log Kow	Koc (mL/g)	Meia vida (dias)
Diflufenicão	0,05	10^{-3}	-	4,2	1622*	100-200*

*Fonte: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/reports; e *Herbicide Handbook, 2002.*

O diflufenicão tem reduzida pressão de vapor (Quadro 4.2), o que lhe confere baixa volatilização. A sua persistência no solo é elevada e pode-se tirar proveito desta característica na sua utilização nas áreas onde o banco de sementes de infestantes no solo seja elevado.

Devido à elevada lipofilicidade, diflufenicão apresenta elevada adsorção aos colóides orgânicos e minerais do solo. Isto o coloca na categoria dos herbicidas pouco móveis no solo.

5. Surfactantes e adjuvantes

Surfactantes constituem apenas um dos inúmeros produtos que se pode adicionar à calda de pulverização. Para se entender a ação dos surfactantes vale ressaltar que os herbicidas de aplicação em pós-emergência das infestantes (e outros produtos fitofarmacêuticos) têm um grande desafio: a absorção. De facto, a maioria dos herbicidas é diluída em água para serem aplicados. A folhagem das plantas externamente é constituída pela cutícula, que possui na sua face mais externa uma camada cerosa para evitar a desidratação do tecido. Assim, água e cera são duas substâncias incompatíveis e não se associam com facilidade. Além disto, as moléculas de água apresentam grande poder agregador entre si, chamada tensão superficial. Isto faz com que quando a gota de água (contendo o herbicida) é posicionada sobre a superfície cerosa da folha, adquire formato "esférico" com reduzido contacto com a mesma, o que dificulta a absorção do herbicida.

Para facilitar o contacto entre o meio aquoso e o meio lipofílico (cera tem afinidade por lipídos) utilizam-se surfactantes. Surfactante é um termo derivado da língua inglesa e significa "agente ativador de superfícies" (surface, active, agent).

O primeiro surfactante desenvolvido pelos seres humanos foram os sabões. Tal como, as moléculas dos surfactantes possuem afinidade pelas ceras (lipofílica) e pela água (hidrofílica) (Figura 5.1). A parte lipofílica da molécula, também referida por cauda (rabo), é constituída de uma extensa cadeia de carbono. A parte hidrofílica, também referida por cabeça da molécula, pode ter carga positiva, negativa ou neutra. Esta dupla afinidade por lípidos e água é referida na química por propriedade anfotérica e é responsável pela capacidade do surfactante em aumentar o contacto das gotas de água com a superfície das folhas das plantas.

Na Figura 5.2 a representam-se moléculas de água (superior à esquerda), onde cada círculo negro representa o átomo de oxigenio e cada círculo cinza representa o hidrogenio. Os hidrogenios estão ligados ao oxigenio de modo que formam um ângulo de aproximadamente 104°. Isto permite que a molécula de água tenha carga levemente positiva em uma extremidade (a cinza) e levemente negativa na outra (a negra). Assim, a força de atração entre as moléculas é intensa, principalmente naquelas posicionadas nas bordas de uma superfície, o que confere o formato arredondado para a gota de água quando na superfície da folha (Figura 5.2, esquerda abaixo).

Quando um surfactante é diluído em água, ele posiciona-se de forma a separar cada molécula reduzindo a tensão superficial da solução. Isto muda o formato da gota na superfície foliar (Figura 5.2, direita abaixo) e deixa mais exposta externamente à gota a região lipofílica dos surfactantes (Figura 5.2, direita acima). Há duas conseqüências favoráveis para a absorção de herbicidas e outros produtos fitofarmacêuticos: elevada afinidade da superfície externa da gota com a folha e grande contacto da gota com a superfície foliar (compare lados esquerdo e direito da Figura 5.2).

$Na^{-}O_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

$Na^{-}O_2(CH_2)_{15}CH_3$

Quadro 5.1.-Representação simbólica do surfactante (acima) e fórmula química completa (meio) e abreviada (abaixo).

Quadro 5.1.-Produto Bayer indicado como surfactante ou adjuvante.

Mecanismo de acção:	Molhante não ionico
Substancia ativa:	Lauril éter diglicol sulfato de sódio, 283 g/l (27% (p/p))
Formulação:	Solução concentrada
Marca comercial:	Genapol

Mecanismos de ação dos surfactantes

O principal mecanismo de ação dos surfactantes deve-se à sua capacidade de reduzir a tensão superficial, garantindo o espalhamento e o contacto da gota com a superfície foliar. A água normalmente possui tensão superficial de 70 mPa. A maioria dos surfactantes reduz a tensão superficial da calda para 30 a 35 mPa. Alguns surfactantes à base de silicone reduzem a tensão superficial até 20 mPa, permitindo, assim, que a gota consiga, em teoria, entrar pelos estomas, facilitando a absorção dos herbicidas.

Outros fatores são afetados pela adição dos surfactantes à calda de aplicação. De facto, concentrações de 0,01 a 0,1% já são suficientes para reduzir a tensão superficial, mas os mesmos são utilizados na dose de 0,1 a 0,5%. Estudos demonstram que houve pouca diferença na absorção de herbicida quando a dose de determinado surfactante passou de 0,03 para 0,1%. Mas, a absorção de herbicidas quase duplicou quando a dose de surfactante passou para 0,3%.

Entre outros mecanismos de ação dos surfactantes destacam-se: o aumento da duração da gota e a melhor adesão da gota às folhas das infestantes. Os surfactantes também agem como humectante e prolongam a duração da gota, o que auxilia na absorção, pois, caso a gota de água seque na superfície foliar, o herbicida cristaliza e não é absorvido. A adesão da gota às folhas aumenta com a concentração do surfactante, principalmente durante o impacto da gota com a folha.

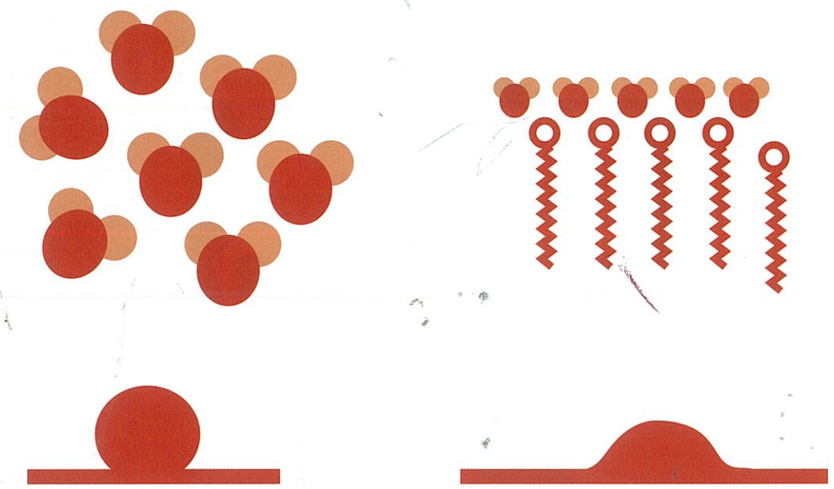


Figura 5.2.-Representação esquemática de moléculas de água e da gota de água sem (esquerda) e com (direita) surfactantes. Ver texto para os detalhes.

Outros adjuvantes

Adjuvantes são todos os produtos químicos que se adicionam à calda dos herbicidas para aumentarem a sua eficácia. Os adjuvantes incluem diversos compostos, tais como: a) emulsificantes (substâncias que promovem a suspensão coloidal de um líquido em outro); b) agentes molhantes (substâncias que facilitam o contacto entre a gota e a superfície vegetal, pois reduzem as tensões interfaciais); c) óleos minerais e vegetais (constituídos pela mistura pré-formulada de óleos, surfactantes e emulsificantes); d) compostos nitrogenados; e) siliconados (substâncias que apresentam propriedades mais acentuadas do que os surfactantes); f) ácidos e tampões (compostos orgânicos ou inorgânicos que reduzem o pH da solução); e g) eteramina etoxilada.

O sulfato de amônio é um adjuvante muito pesquisado e que também aumenta a absorção de herbicidas devido a cinco motivos. Primeiro, inibe a complexação (ligação) entre herbicidas e iões metálicos presentes na água dura. Segundo, interage com a cutícula foliar e com as membranas celulares, auxiliando na absorção. Terceiro, precipita proteínas presentes na membrana celular, aumentando o transporte através da mesma. Quarto, acidifica a parede celular, ampliando a diferença de pH entre o exterior e o interior celular, melhorando a absorção de herbicidas acídicos. E finalmente, reduz a pressão de vapor da água, reduzindo a evaporação da calda de aplicação e aumentando o tempo de absorção do herbicida. A adição de ácidos e tampões à calda de aplicação é controvertida. Sabe-se que sob pH baixo, dentro de certos limites, ocorre grande estabilidade das moléculas de herbicidas, pois evita a hidrólise das mesmas. Além disso, sob pH baixo, herbicidas acídicos adquirem carga elétrica neutra, atravessando mais facilmente a cutícula e a membrana celular. Mas, a maioria dos herbicidas beneficiados com o baixo pH já são formulados pelos fabricantes com os ácidos e tampões apropriados, de modo que a calda de aplicação apresente características adequadas de acidez para ação do produto. Finalizando, a eteramina etoxilada pertence a um novo grupo de adjuvantes e faz parte da formulação do Roundup UltraMax. Entre as propriedades deste adjuvante destacam-se: a melhoria no perfil toxicológico, baixa viscosidade, melhoria na absorção e subsequente translocação do herbicida na planta, principalmente em condições ambientais extremas.

BAYER

Agro Serviços

BayProtege
Proteja-se ao proteger as culturas!

BayProtege é uma nova ferramenta de gestão para a protecção do aplicador disponível na extranet Bayclubes, que oferece aos viticultores, através de imagens associadas a descrições, instruções claras e detalhadas sobre os Equipamentos de Protecção Individual (EPI) que garantem o uso seguro dos produtos da empresa.

Antes de proceder a qualquer tratamento com uma das soluções da Bayer CropScience na sua vinha consulte **BayProtege**, em **www.bayer-cropscience.pt**, para saber como fazê-lo de um modo seguro. Lembre-se sempre:

"Proteja-se ao proteger as culturas!"

Bayer CropScience