

DESTINO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS DO GRUPO DAS IMIDAZOLINONAS – REVISÃO¹

Environmental Fate of Imidazolinone Herbicides – A Review

KRAEMER, A.F.², MARCHESAN, E.³, AVILA, L.A.³, MACHADO, S.L.O.³ e GROHS, M.⁴

RESUMO - Os herbicidas do grupo das imidazolinonas controlam um amplo espectro de plantas daninhas, sendo absorvidos pelas raízes e folhas e translocados pelo floema e xilema, acumulando-se nos pontos de crescimento. Esse grupo de herbicidas atua inibindo a enzima acetolactato sintetase (ALS), essencial no processo de síntese de aminoácidos de cadeia ramificada em plantas. Quando aplicados nas lavouras, uma proporção significativa deles atinge o solo, onde são passíveis de serem absorvidos pelas raízes das plantas, sorvidos aos colóides do solo ou dissolvidos na sua solução, podendo sofrer fotólise, hidrólise, degradação microbiana ou lixiviação. A sorção das imidazolinonas é rápida e regula os outros processos. Altos conteúdos de argila e matéria orgânica e pH menor que 6,0 em solos aumentam a sorção e a persistência das imidazolinonas no solo. Condições que favoreçam o desenvolvimento de microrganismos aumentam a degradação das imidazolinonas, por ser essa a principal via de sua degradação.

Palavras-chave: degradação, fotólise, hidrólise, mecanismo de ação, persistência, sorção.

ABSTRACT - *The herbicides of the imidazolinone group control a wide range of weed species. They are absorbed by weed roots and leaves and transported through the phloem and xylem, accumulating in the plant growing points. They inhibit the enzyme acetolactate synthase (ALS), which synthesizes the branched chain amino acids. When used in the field, a large portion of these herbicides reach the soil, where they can be absorbed by the roots of plants, sorbed into the soil colloids, or dissolved in soil solution, going through photolysis, hydrolysis, microbial degradation or leaching. The sorption of imidazolinone is faster and affects other processes. High contents of clay, organic matter and pH lower than 6.0 contribute to enhance the sorption and persistence of imidazolinones in soil. The most important way of dissipation is by microbial degradation, thus conditions favoring microbial development will also enhance imidazolinone degradation.*

Keywords: degradation, photolysis, hydrolysis, mode of action, persistence, sorption.

INTRODUÇÃO

Há evidências de que os lençóis subterâneos e corpos de água superficiais são contaminados por pesticidas utilizados na agricultura. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1992, 1993), 14% das amostras de água obtidas de lençóis

freáticos, 165.000 km de rios e 830.000 ha de lagos e reservatórios de água dos EUA apresentam algum nível de contaminação. As imidazolinonas apresentam alto risco de contaminar fontes de água, por sua alta solubilidade em água e alta persistência no ambiente. Nos EUA, foram encontrados 16 ingredientes ativos de herbicidas

¹ Recebido para publicação em 15.3.2008 e na forma revisada em 15.5.2009.

² Pesquisador do Inta EEA Corrientes, Argentina, <akraemer@corrientes.inta.gov.ar>; ³ Professor do Dep. de Fitotecnia, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria-RS, Brasil; ⁴ Acadêmica do Curso de Agronomia, Dep. de Fitotecnia, UFSM, Santa Maria-RS, Brasil.



pertencentes aos grupos das sulfonilureias, sulfonamidas e imidazolinonas em amostras coletadas de águas superficiais e subterrâneas (Battaglin et al., 2000). Ao menos um dos herbicidas esteve presente em 83% das amostras analisadas, e o herbicida mais frequentemente encontrado foi o imazethapyr, detectado em 71% das amostras. Também foram encontrados traços de imazapyr em águas subterrâneas após oito anos de sua aplicação para controle de plantas em ferrovias (Börjesson et al., 2004).

Além disso, existe o problema da permanência das imidazolinonas no solo em quantidade suficiente para comprometer a utilização futura da área com culturas sensíveis ao produto. Há relatos indicando danos do residual de imidazolinonas sobre alfafa, aveia, azevém, beterraba-açucareira, ervilha, melão, milho, pimenta, pimentão e tomate, quando semeados em rotação com culturas onde havia sido aplicada alguma imidazolinona na safra anterior (Alister & Kogan, 2005). Os danos causados nessas culturas são variáveis, dependendo das condições físicas, químicas e de manejo do solo, entre outros fatores, o que dificulta prever o comportamento das imidazolinonas no solo e água. Em vista do exposto, a presente revisão teve por objetivo contribuir com o melhor entendimento do comportamento das imidazolinonas no solo e na água.

MECANISMO DE AÇÃO

As imidazolinonas controlam um amplo espectro de plantas daninhas, incluindo poáceas, ciperáceas e latifoliadas. Esses herbicidas são absorvidos pelas raízes e folhas das plantas, sendo transportados pelo floema e xilema, acumulando-se nos pontos de crescimento. O controle é proporcionado pela inibição da enzima acetolactato sintetase (ALS), essencial no processo de síntese de aminoácidos de cadeia ramificada (valina, leucina e isoleucina). O efeito fitotóxico das imidazolinonas é causado pela deficiência desses aminoácidos, provocando a diminuição na síntese de proteínas e de DNA, afetando assim a divisão celular e a translocação de fotossintatos aos pontos de crescimento. Esses processos provocam redução no crescimento das plantas e no alongamento das folhas e cloroses entre as nervuras foliares (Shaner & Singh, 1993; Tan et al., 2006).

ESTRUTURA QUÍMICA

Os herbicidas integrantes do grupo das imidazolinonas são o imazapyr, imazapic, imazethapyr, imazamox, imazamethabenz e imazaquin, que contêm em suas moléculas uma estrutura em comum, o imidazol, separando-se em três subgrupos com base em uma segunda estrutura cíclica (Figura 1). O imazaquin tem um grupo quinolina (Figura 1c); o

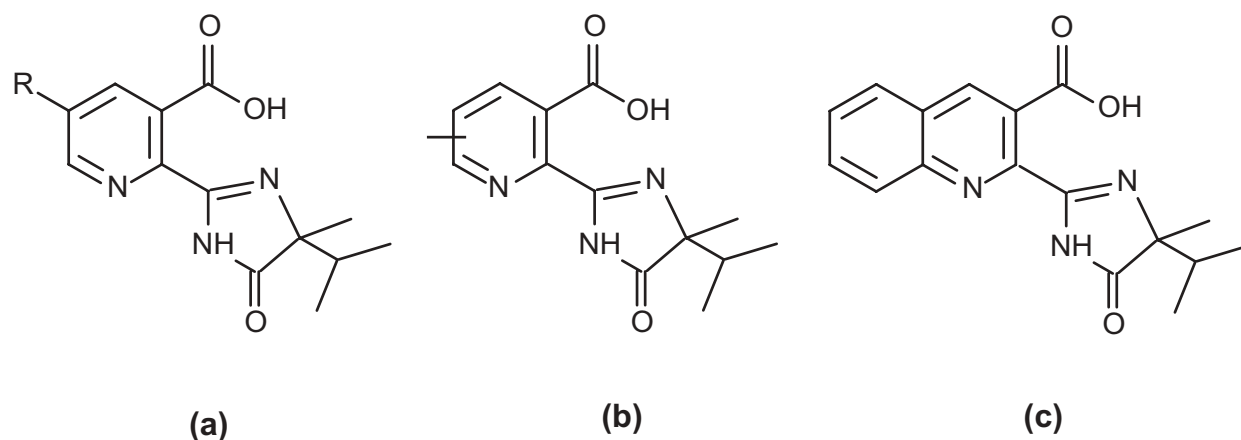


Figura 1 - Estruturas químicas dos herbicidas do grupo das imidazolinonas: a) imidazolinona piridina, b) imidazolinona benzeno (imazamethabenz) e c) imidazolinona quinolina (imazaquin). Imidazolinona piridina classificada segundo o radical (R) em imazapyr: R = H; imazapic: R = CH₃; imazethapyr: R = CH₃-CH₂; e imazamox: R = CH₃-O-CH₂. Extraído de Tan et al. (2005).

imazamethabenz, um anel benzeno (Figura 1b); e as outras imidazolinonas, um anel piridina (Figura 1a). A este último grupo, piridina imidazolinona, pertencem quatro moléculas, que se diferenciam por um radical unido ao carbono 5 do anel piridina. O imazapyr apresenta um hidrogênio (H) no lugar do radical (R); o imazapic, um grupo metil (CH_3); o imazethapyr, um grupo etil ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$); e o imazamox, um grupo metoximetil ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$) (Tan et al., 2005).

Existem diferenças na intensidade de inibição da enzima ALS entre os grupos (quinolina, benzeno e piridina), sugerindo que, além do grupo imidazol, esses radicais também são importantes na inibição da ALS. Os diferentes radicais do grupo piridina apresentam pouca atividade na inibição da ALS, mas exercem efeito diferencial sobre o comportamento no ambiente (Tan et al., 2005).

FATORES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO DAS IMIDAZOLINONAS NO SOLO

Quando um herbicida é aplicado na lavoura, uma proporção atinge o solo, seja por contato direto, por escorrimento das folhas, ou quando a planta morre e é incorporada ao solo. Uma vez no solo, o herbicida pode ser absorvido pelas raízes das plantas, sorvido aos colóides do solo, dissolvido na solução do solo, sofrer fotólise, hidrólise ou degradação microbiana. Também pode ser transportado para fora da região de absorção das raízes, por lixiviação ou escorrimento superficial, podendo contaminar fontes de água superficiais ou subsuperficiais.

Sorção

O termo sorção envolve todos os processos em que os pesticidas entram em contato com a matriz do solo, sem fazer distinção entre partição, adsorção, absorção e difusão. Adsorção é o contato entre o pesticida e a superfície da matriz do solo, sendo uma interação bidimensional na interfase solo-pesticida. A absorção envolve uma penetração tridimensional da molécula na matriz do solo. Partição é a distribuição da molécula entre duas fases (ex.: gasosa e sólida, ou líquida e sólida), governada por um equilíbrio. Para contaminantes de solo, o termo partição compreende vários

processos que resultam na distribuição entre pesticidas hidrofóbicos, a solução do solo e a fase não polar da matriz do solo. A adsorção pode ser considerada um tipo de partição, já que envolve a distribuição de pesticidas, entre a água dos poros e a matriz do solo (Schwarzenbach et al., 2003; Ehlers & Loibner, 2006). Difusão é um processo de transporte do pesticida para dentro da matriz do solo, colocando-o em contato com maior número de sítios para ele ser sorvido. A difusão pode ser para dentro da matéria orgânica (MO) do solo (difusão intramateria orgânica); para dentro de partículas minerais do solo (difusão intrapartícula); laminar, sobre a superfície da matriz do solo; e para dentro dos poros da matriz do solo (difusão intraporos) (Northcott & Jones, 2000; Ehlers & Loibner, 2006).

A sorção dos herbicidas no solo é um processo muito importante, porque determina quanto do herbicida ficará retido na matriz do solo e quanto ficará disponível na solução do solo. Essa proporção afeta a absorção pelas plantas, a degradação microbiana, a fotólise, a lixiviação e o transporte. Vários estudos demonstram que a sorção das imidazolinonas aos colóides do solo depende de diversos fatores, como pH, matéria orgânica (MO), textura, umidade e temperatura, os quais, por sua vez, variam em sua influência, dependendo do lugar e do momento (Koskinen & Harper, 2001; Curran et al., 1992; Wang & Weiping, 1999; Madani et al., 2003). Essa variação dificulta a obtenção de uma recomendação única, tanto do ponto de vista agrônomo como ambiental. A sorção acontece muito rapidamente, antecipando-se aos outros processos, regulando-os; para imazapyr, mais de 90% de sorção é alcançada na primeira hora e o equilíbrio sorção-desorção é atingido em 20 horas (Wang & Weiping, 1999); e para imazethapyr, a sorção é completada entre 15 minutos e uma hora (Madani et al., 2003).

A temperatura é um fator importante na sorção dos pesticidas. Em geral, a quantidade sorvida de pesticidas decresce com o aumento da temperatura (Biggar & Cheung, 1973; Fusi et al., 1993). O contrário acontece com as imidazolinonas; para imazapyr, as porcentagens de sorção aumentaram com o aumento da temperatura, sendo um processo endotérmico (Wang & Weiping, 1999; Jenkins et al., 2000).



Outro fator importante na sorção das imidazolinonas é a umidade do solo, a qual favorece a sorção desses herbicidas, atuando como meio para a difusão das moléculas para as superfícies externas ativas e para os poros internos do material adsorvente (Pignatello & Xing, 1996; Ehlers & Loibner, 2006), embora em condições de alta umidade (solo saturado) a dessorção seja favorecida, como efeito de uma maior diluição desses herbicidas (Avila, 2005).

Os resultados de pesquisa sobre o efeito do teor de argilas na retenção desses herbicidas são diferentes: alguns sugerem que ele aumenta a sorção (Wei & Weiping, 1998; Loux et al., 1989), enquanto outros sugerem que não afeta a sorção das imidazolinonas (Leon & Carl, 2001; Madami et al., 2003). Essas diferenças podem estar relacionadas ao pH do solo e ao tipo de argila. As concentrações de matéria orgânica e de argila aumentam a sorção das imidazolinonas ao solo, por terem uma grande superfície específica.

O principal mecanismo que envolve a sorção das moléculas das imidazolinonas no solo é a partição hidrofóbica entre elas e as porções hidrofóbicas da matéria orgânica. No entanto, os mecanismos de interação envolvendo as cargas positivas das argilas e superfícies dos óxidos de Fe e Al com as moléculas destes herbicidas ocorrem principalmente por mecanismos de troca aniônica e/ou formação de radicais ligantes, sendo um importante mecanismo de ligação em solos altamente intemperizados com acúmulo de minerais de argila de tipo 1:1 e óxidos de Fe e Al comuns na maioria dos solos brasileiros (Pusino et al., 1997; Regitano et al., 1997, 2001). Nesse sentido, Firmino et al. (2008b) acharam correlação positiva, altamente significativa, entre a relação de sorção de imazapyr e os teores de MO, argila, Fe oxálico e Fe ditionito sob três solos de Minas Gerais. A relação de sorção de um solo muito argiloso é 3,5 vezes maior que a de um solo franco-argilo-arenoso e 5,8 vezes maior que a de uma areia franca. Os autores atribuíram essa maior adsorção a uma maior concentração de Fe oxalato e de Fe ditionito no primeiro solo. Contudo, esse tipo de interação é desprezível em solos com teores de matéria orgânica maiores que 1% (Gevao et al., 2000; Regitano et al., 2001).

O pH da solução do solo, juntamente com o teor de matéria orgânica, são os fatores que mais influenciam a dinâmica desses herbicidas (Koskinen & Harper, 2001). As moléculas das imidazolinonas apresentam comportamento anfótero, possuindo um grupo carboxílico (ácido) e um grupo amino (básico) como grupos funcionais, comportando-se como ácidos ou bases fracas, respectivamente. O coeficiente de ionização (pKa) para imazethapyr e imazapyr é de 3,9 e 3,6 no grupo carboxílico e de 2,1 e 1,9 no grupo amino, respectivamente; para imazaquin, 3,8; para imazamox, 3,3; e para imazapic, 3,9 no grupo carboxílico (Senseman, 2007). Para ácidos fracos, quando o pH da solução do solo é igual ao pKa, as moléculas encontram-se 50% associadas ou neutras (COOH) e 50% dissociadas ou aniônicas (COO⁻). Caso o pH seja maior que o pKa, predominam as moléculas COO⁻; se o pH for inferior ao pKa, predominam as moléculas COOH (Figura 2). Já para bases fracas, quando o pH da solução do solo for igual ao pKa, 50% das moléculas estarão com cargas positivas (CNH₂⁺) e 50% sem carga (CNH). Quando o pH for menor que o pKa, predominam moléculas positivas; quando for maior que o pKa, predominam moléculas neutras.

Com valores de pH elevados, a sorção desses herbicidas é reduzida, em decorrência do predomínio da forma COO⁻ das moléculas, as quais seriam repelidas pelas cargas negativas da matriz do solo, permanecendo mais biodisponíveis na solução do solo. No entanto, as moléculas COO⁻ de imidazolinonas em solos altamente intemperizados podem interagir com as porções positivas da MO e com os cátions metálicos, como os óxidos de ferro. Esse fato aumentaria a adsorção desses herbicidas com as superfícies de argilas ricas em Fe ditio-nítico, Fe oxalato e da MO do solo (Firmino et al., 2008b). Com pH baixo, o número de moléculas COOH ou protonadas (NH₂⁺) aumenta (Madani et al., 2003; Oliveira et al., 2004). A protonação do grupo amino para imazethapyr e imazapyr só ocorreria com pH próximo de 3, o que não é comum em solos agrícolas, embora Bresnaham et al. (2000) considerem que na camada difusa perto das argilas o pH é dois pontos menor que o pH da solução do solo, gerando em solos ácidos condições propícias para acontecer a protonação da molécula, aumentando a adsorção aos

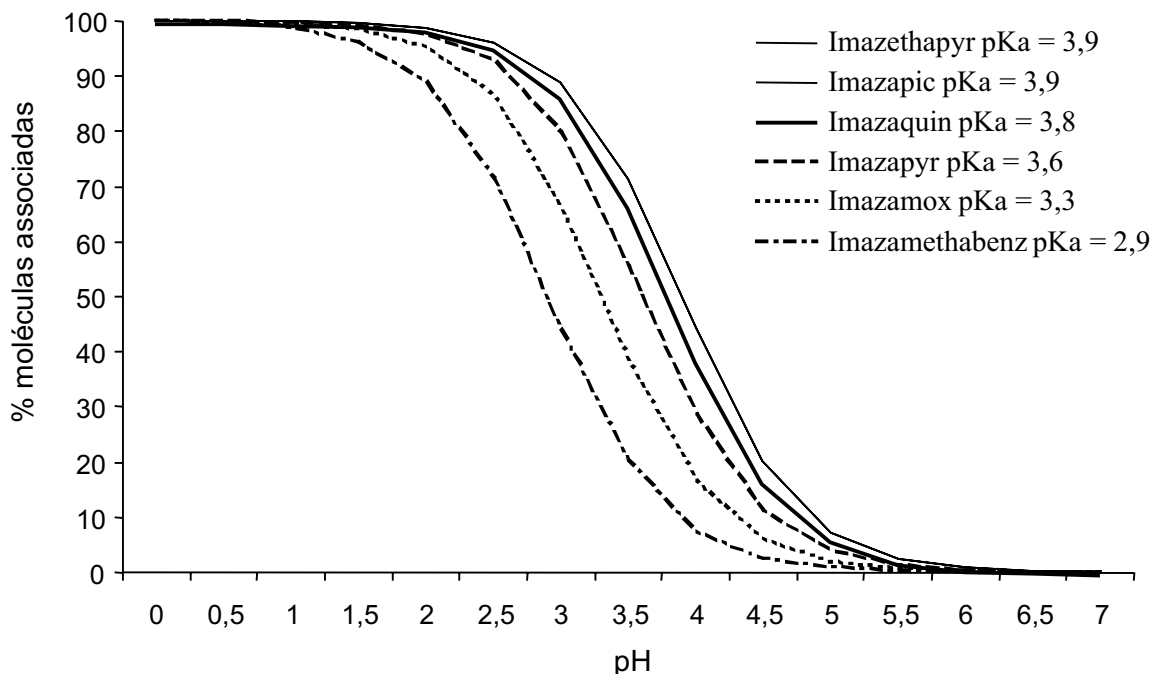


Figura 2 - Curva teórica de titulação das imidazolinonas, calculada pelo autor utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch.

coloides do solo, transcorridos três meses de aplicação do herbicida. Quando a proporção de moléculas associadas aumenta, o herbicida fica menos solúvel, aumentando as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica, ficando menos biodisponível e, com isso, aumentando a persistência. Quando o valor do pH da solução do solo está próximo ao pKa, pequenas variações no pH significam grandes mudanças nas proporções de moléculas COO^- e COOH (Figura 2), influenciando a persistência do herbicida no solo.

O principal mecanismo envolvido na sorção do imazaquin é a partição hidrofóbica; o incremento do teor de carbono orgânico aumenta a sorção (Regitano et al., 2001) e reduz a sua dessorção do solo (Wang & Weiping, 1999). Em vista da maior sorção do herbicida em solos com maiores teores de matéria orgânica, a taxa da degradação do imazapyr é menor quando comparada com a de solos com menores teores de matéria orgânica (McDowell et al., 1997). Incrementos nos conteúdos de matéria orgânica e argila no solo também aumentam a sorção de imazethapyr, diminuindo sua biodisponibilidade (Jourdan et al., 1998).

Comparativamente, a ordem decrescente de persistência no solo é imazaquin > imazethapyr > imazamox (Bhalla et al., 1991). Em solos com pH superiores a 6,0 esses herbicidas encontram-se predominantemente na forma dissociada e na solução do solo (Mangels, 1991; Aichele & Penner, 2005). Quando o pH da solução do solo diminui, aparecem as formas associadas, em maior proporção para imazaquin e imazethapyr do que para imazamox, em decorrência do seu pKa, aumentando as proporções de compostos adsorvidos e diminuindo a proporção do herbicida biodisponível na solução do solo (Loux et al., 1989; Aichele & Penner, 2005). Para imazethapyr, a porcentagem de herbicida dessorvido foi consideravelmente maior a pH 7,0 do que a pH 5,0. Independentemente do valor de pH avaliado, sempre foi encontrada na solução do solo maior quantidade de imazamox do que de imazaquin e imazethapyr – que os dois últimos encontravam-se em quantidades similares (Aichele & Penner, 2005). Como imazamox tem pKa menor, maiores proporções de moléculas estariam na forma eletronegativa que os demais para um mesmo pH, sendo mais biodisponível e menos

persistente no solo (Cantwell et al., 1989; Aichele & Penner, 2005). As mudanças na porcentagem de sorção em relação ao pH para imazapyr foram pequenas (Wang & Weiping, 1999; Aichele & Penner, 2005). A sorção do imazethapyr ao solo aumentou em pH 5,0 e não variou significativamente quando este era superior a 6,0, bem como não foi encontrada interação significativa entre a retenção e o conteúdo de argila e matéria orgânica do solo com pH entre 7,5 e 8,5 (Little et al., 1994; Jourdan et al., 1998; Madami et al., 2003). A biodisponibilidade de imazethapyr em solo arenoso aumentou quando o pH foi aumentado de 3,7 para 6,5, porém, para valores superiores a este, o pH não teve efeito sobre a bioatividade do herbicida (Jourdan et al., 1998). A concentração de imazethapyr remanescente no solo após cinco meses foi menor em maiores valores do pH de solo. Quando o pH é baixo, vários mecanismos de sorção são incrementados, incluindo forças físicas fracas ou pontes de hidrogênio, através de grupos carboxila associados (Wang & Weiping, 1999). A alta solubilidade do imazethapyr e a fraca retenção que ele apresenta em solos com pH superiores a 7,0 indicam que ele teria alta mobilidade nessas condições, aumentando significativamente o risco de contaminação de lençóis freáticos por lixiviação (Madami et al., 2003). Loux (1989) e Regitano et al. (2001) constataram comportamento similar para imazaquin em relação ao pH.

A sorção das imidazolinonas está relacionada com as propriedades do solo, sendo necessário ajustar as doses dos herbicidas de acordo as características deste, com o objetivo de manter a eficácia do produto e diminuir a contaminação ambiental, sem afetar o controle das plantas daninhas. As doses devem ser maiores quando aplicadas em solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH, a fim de manter a eficácia de controle; contudo, quando as condições do solo são contrárias a essas, as doses a serem aplicadas devem ser menores, para diminuir o risco de contaminação ambiental (Wang & Weiping, 1999)

Fotólise

As imidazolinonas sofrem rápida fotólise em água, podendo ser uma forma importante

de dissipação nesse meio. Entretanto, em solo, as taxas de fotólise são mais lentas. A penetração da luz no interior do perfil do solo é limitada de 0,1 a 0,5 mm (Balmer et al., 2000) e nunca mais do que 1,0 mm (Frank et al., 2002). Em solos arenosos, em condições de capacidade de campo, a fotólise pode ser elevada, porém, em condições de solo seco ou com maiores conteúdos de matéria orgânica e/ou argila, a fotólise perde importância. Foi observado que 45% do imazaquin e 52% do imazethapyr foram dissipados em solo arenoso em condições de capacidade de campo após 48 horas. Em solo arenoso seco ou solo argiloso, a dissipação dos herbicidas após 48 horas foi menor do que 10% (Curran et al., 1992).

Em laboratório, a luz ultravioleta (UV) causa 100% de degradação do imazethapyr em água pura após 48 horas (Curran et al., 1992), sendo a meia-vida em torno de 4-6 horas, podendo sofrer tanto fotólise direta como indireta (Avila et al., 2006). A taxa de fotólise varia segundo as condições do meio e a presença de ácido húmico, sendo significativamente diferente em comparação com a fotólise em água pura. A presença de ácido húmico diminui a fotólise do herbicida (Azzouzi et al., 2002). Os ácidos húmicos diminuem a fotodegradação do imazethapyr, por competirem por luz com as moléculas do herbicida. Substâncias inorgânicas solúveis podem diminuir a fotólise direta, diminuindo a intensidade de luz, ou acelerar a fotólise indireta, gerando espécies reativas de oxigênio.

A sorção das moléculas das imidazolinonas ao solo também afeta a fotólise, sendo seu efeito mais importante quando os herbicidas são aplicados em pré-emergência (Curran et al., 1992). Elementos químicos adsorvidos dentro de espaços coloidais ou sequestrados pela matéria orgânica ficariam protegidos da luz. A maior sorção ou a menor disponibilidade do herbicida diminui a taxa da fotólise (Curran et al., 1992). A fotólise em água do imazethapyr varia pouco com o pH da solução (Shaner & O'Connor, 1991) ou não é afetada (Avila et al., 2006), embora no solo o pH afete indiretamente a fotólise por meio da interferência na sorção do herbicida (Loux et al., 1989; Stougaard et al., 1990). Em solo alagado, o efeito do pH só é observado durante as primeiras 3-4 semanas após a inundação, já que após esse período o

pH do solo estabiliza-se próximo da neutralidade, por meio do processo natural de autocalagem (Snyder & Slaton, 2002). A taxa de fotólise aumenta com a temperatura quando em solução com água pura (Ishiki et al., 2005).

A meia-vida do imazamox em água é de 78 minutos, degradando-se por completo em 10 horas, sendo mais estável que o imazapyr, que foi degradado completamente em seis horas, com uma meia-vida de 40 minutos, embora os metabólitos perdurem na solução do solo de 50 a 100 horas (Quivet et al., 2004, 2006a). Essa relativa maior estabilidade da molécula de imazamox em relação à molécula do imazapyr está relacionada à sua diferença estrutural. A molécula de imazapyr no anel piridínico tem um H, e o imazamox, um grupo metoximetil, o que acaba lhe conferindo maior estabilidade; embora o imazethapyr apresente um grupo etil em vez do H, ele é fotodegradado mais rapidamente que imazapyr (Quivet et al., 2004, 2006a). Os radicais do anel piridínico que diferenciam as imidazolinonas deste grupo permanecem unidos ao anel piridínico após o primeiro passo do processo de fotodegradação, sem interferir na formação de diferentes metabólitos, pois os produtos da fotólise de imazamox e imazapyr são semelhantes. Em primeiro lugar, acontece a abertura do anel imidazol, seguida por um processo de descarboxilação, resultando como fotoproduto um composto com 14 carbonos ($C_{14}H_{19}N_3O_3$) (Mallipudi et al., 1991; Quivet et al., 2004, 2006a). Também foram identificados dois metabólitos na primeira etapa da fotólise do imazethapyr (Azzouzi et al., 2002).

A presença de metais como Na^+ , Ca^{2+} ou Cu^{2+} faz com que diminua a taxa de degradação de imazamox. A presença desses íons estabiliza as moléculas do herbicida, provavelmente por um processo de complexação deste com os metais. A meia-vida de fotólise de imazamox em presença de Cu^{2+} se prolongou para 482 minutos (Quivet et al., 2006b). Mallipudi et al. (1991) afirmaram que para imazapyr a fotodegradação não foi afetada pelo pH quando em solução aquosa e que a presença de ácidos húmicos a diminui. Azzouzi et al. (1999) observaram efeito “guarda-chuva” do ácido húmico sobre as moléculas do herbicida. A fotólise do imazaquin, em condições de campo, tem importância somente para uma

pequena fração do produto, que permanece na superfície do solo. A maior porção fica na solução do solo disponível para as plantas, para os microrganismos e para ser lixiviado ou sorvido ao solo (Basham & Lavy, 1987). A fotólise é mais efetiva com pH maior ao pKa e na ausência de oxigênio. Em pH baixo, ocorre aumento de sorção e as moléculas tornam-se mais estáveis à fotodegradação (Barkani et al., 2005).

A luz UV degrada por fotólise 100% das moléculas de imazaquin, imazethapyr, imazapyr e imazamox, e 87% das moléculas de imazamethabenz quando em solução aquosa, após 48 horas (Curran et al., 1992; Quivet et al., 2004, 2006a). A ordem de suscetibilidade decrescente à fotodegradação é imazaquin = imazethapyr > imazapyr > imazamox > imazamethabenz; a fitotoxicidade dessas imidazolinonas diminui com o tempo de exposição à luz ultravioleta, indicando que a degradação dos herbicidas é acompanhada por uma correspondente perda de atividade biológica (Curran et al., 1992).

Hidrólise

A hidrólise não é um processo importante de dissipação para as imidazolinonas. As perdas de imazethapyr por hidrólise são mínimas a pH 5,0 ou 7,0, sendo praticamente nulas a pH 9,0 ($t_{1/2} H_2O \approx 9,6$ meses a 25 °C) (Shaner & O'Connor, 1991). Foi demonstrado que a degradação hidrolítica não é importante para os herbicidas imazapyr (Curran et al., 1992; Quivet 2004, 2006a), imazethapyr (Curran et al., 1992), imazamox (Quivet, 2004, 2006a), imazamethabenz (Curran et al., 1992) e imazaquin (Curran et al., 1992; Barkani et al., 2005); não foram encontrados resultados de pesquisa sobre imazapic.

Degradação microbiana

O principal mecanismo de dissipação das imidazolinonas no solo é por meio da degradação microbiana (Loux et al., 1989; Flint & Witt, 1997). A degradação de imazapyr foi 2,3 a 4,4 vezes mais lenta em solos estéreis, quando comparada com a de solo em condições naturais (Wang et al., 2005); já para imazethapyr e imazaquin, foi determinado que 100% dos herbicidas foram degradados em



solos não estéreis e 15% em solo estéril após cinco meses (Flint & Witt, 1997). A degradação microbiana pode acontecer exclusivamente em condições de aerobiose, como é o caso de imazethapyr (Shaner & O'Connor, 1991), ou em condições de aerobiose e anaerobiose, como no caso de imazapyr (Wang et al., 2006). Quando as condições ambientais favorecem o desenvolvimento dos microrganismos e a biodisponibilidade dos herbicidas, a degradação das imidazolinonas aumenta.

A temperatura do solo altera a degradação das imidazolinonas; em solos cultivados sob temperaturas de 18 e 35 °C, a degradação do imazethapyr foi de 66 e 100%, respectivamente (Basham & Lavy, 1987). Flint & Witt (1997) determinaram que a emissão de CO₂ por microrganismos aumentou com a presença de imazethapyr ou imazaquin, duplicando a atividade quando a temperatura passou de 15 para 30 °C, utilizando preferencialmente o carbono do grupo carboxila. Mantendo-se o pH acima de 7,0 e aumentando a temperatura, observou-se redução na concentração de imazethapyr, que foi mais acentuada em solo úmido (Jourdan et al., 1998). Basham & Lavy (1987) e Baughman & Shaw (1996) demonstraram que imazethapyr e imazaquin foram mais persistentes em solos frios e secos do que em solos aquecidos e úmidos.

A sorção dos herbicidas aos coloides do solo prolonga a persistência destes e os protege dos processos de biodegradação. Aichele & Penner (2005) afirmaram que a dissipação de imazaquin, imazethapyr e imazamox diminuiu quando o pH desceu de 7,0 para 5,0, devido ao aumento na sorção com a conseqüente redução da biodisponibilidade. A degradação microbiana desses herbicidas tem estreita relação com a quantidade de moléculas biodisponível na solução do solo (Cantwell et al., 1989). O imazamox foi degradado mais rapidamente que os outros dois, sendo a meia-vida do imazamox a pH 7,0 de 1,4 semana; a do imazethapyr, 16 semanas; e a do imazaquin, mais de 16 semanas (Aichele & Penner, 2005). Alguns autores afirmaram que a persistência do imazapyr no solo varia entre 90 e 730 dias (Ars, 2001) e, para o imazethapyr, de 60 a 360 dias (Goetz et al., 1990; Mangels, 1991). No entanto, Grynes et al. (1995) determinaram que a vida média de imazapic no solo é de

90 dias. As altas persistências no solo desses herbicidas comprometem o desenvolvimento de cultivos sensíveis, aumentando o risco de contaminar fontes de água (Hart et al., 1991).

Uma bactéria de solo foi isolada por Wang et al. (2006) – *Arthrobacter crystallopoietes* (WWX-1) –, a qual degrada imazaquin em altas concentrações, apresentando máxima atividade a 35°C e pH 5,0. Esta bactéria também é capaz de degradar outras imidazolinonas, podendo ser usada como uma ferramenta para biorremediar solo e água contaminados com imidazolinonas.

Lixiviação

Jourdan et al. (1998) monitoraram a movimentação de imazethapyr no perfil de um solo arenoso até 90 dias após a aplicação (DAA) do herbicida. Nos primeiros 5 DAA, o herbicida atingiu 20 cm, embora as maiores concentrações se encontrassem nos primeiros 10 cm. Já aos 30 DAA, a maior concentração do produto encontrava-se nos primeiros 15 cm, detectando-se a presença do herbicida até 30 cm de profundidade. A partir dos 90 DAA, a concentração nos primeiros 5 cm diminuiu, ficando o herbicida concentrado entre 5 e 30 cm de profundidade, indicando diminuição na camada superficial e aumento na espessura com as maiores concentrações. Após cinco meses, não foi detectada presença de imazethapyr no solo. Em condições de menor umidade de solo, foi observada maior concentração de imazethapyr de 0 a 10 cm, e com maior umidade, de 5 a 10 cm, aos 90 DAA. A mobilidade do herbicida no perfil do solo é menor em condições de baixas temperaturas e umidades (Jourdan et al., 1998). McDowell et al. (1997) observaram que imazapyr atingiu maior profundidade em condições de maior precipitação, alcançando 25 cm aos 90 DAA. Além do movimento em profundidade, imazethapyr e imazapyr apresentam movimento para a superfície, arrastados pelas correntes ascendentes de água (van Wyk & Reinhardt, 2001; Firmino et al., 2008a).

Em resumo, as imidazolinonas apresentam longa persistência no solo, podendo causar danos de fitotoxicidade em culturas suscetíveis e contaminar fontes de águas subterrâneas e superficiais. A sorção das imidazolinonas é

governada principalmente pelo pH e pelos teores de matéria orgânica e argila do solo, sendo inversamente proporcional ao primeiro e diretamente proporcional aos outros dois. A sorção regula o comportamento das imidazolinonas no solo, determinando quanto do herbicida estará disponível para fotólise, degradação microbiana, lixiviação e para ser absorvido pelas plantas; dessa forma, tem influência na eficácia e na persistência do herbicida.

A dissipação das imidazolinonas pode se dar por: fotólise tanto direta como indireta – em condições de campo, a primeira só adquire importância em solos arenosos e úmidos, e a segunda pode ser uma via importante de dissipação desses herbicidas em condições de solos alagados, como os da lavoura de arroz; degradação microbiana – a qual é exclusivamente aeróbica para imazethapyr e aeróbica e anaeróbica para imazapyr; e lixiviação – diminuindo sua concentração na camada superficial do solo, acumulando-se em diferentes profundidades, podendo atingir lençóis freáticos. A hidrólise não é uma via de dissipação relevante para as imidazolinonas.

LITERATURA CITADA

- ALISTER, C.; KOGAN, M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops. **Crop Protec.**, v. 24, n. 4, p. 375-379, 2005.
- AICHELE, T. M.; PENNER, D. Adsorption, desorption, and degradation of imidazolinones in soil. **Weed Technol.**, v. 19, n. 1, p. 154-159, 2005.
- ARS. Pesticide properties database Capturado em 2001. Online. Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14199>>.
- AVILA, L. A. **Imazethapyr**: Red rice control and resistance, and environmental fate: Imazethapyr adsorption and availability in three soils as affected by soil moisture contend. 2005. 95 f. These (Doctor of Philosophy) – Texas A&M University, Texas, 2005.
- AVILA, L. A. et al. Imazethapyr aqueous photolysis, reaction quantum yield, and hydroxyl radical rate constant. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, n. 7, p. 2635-2639, 2006.
- AZZOUZI, M. et al. Photodegradation of imazapyr in the presence of humic substances. **Fres. Environ. Bull.**, v. 8, n. 7-8, p. 478-485, 1999.
- AZZOUZI, M. et al. Abiotic degradation of imazethapyr in aqueous solution. **J. Environ. Sci. Health, Part B-Pest, Food Contam. Agric. Wastes**, v.37, n. 5, p. 445-451, 2002.
- BALMER, M. E. et al. Photolytic transformation of organic pollutants on soil surfaces-an experimental approach. **Environ Sci. Technol.**, v. 34, n. 7, p. 1240-1245, 2000.
- BARKANI, H. et al. Study of the phototransformation of imazaquin in aqueous solution: A kinetic approach. **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, v. 170, n. 1, p. 27-35, 2005.
- BASHAM, G. W.; LAVY, T. L. Microbial and photolytic dissipation of imazaquin in soil. **Weed Sci.**, v. 35, n. 6, p. 865-870, 1987.
- BATTAGLIN, W. A. et al Occurrence of sulfonyleurea, sulphonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern
- UNITED STATES, 1998. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n.2-3, p. 123-133, 2000.
- BAUGHMAN, T. A.; SHAW, D. R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquin. **Weed Sci.**, v. 44, n. 2, p. 380-382, 1996.
- BHALLA, P. et al. Imazaquin herbicides. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S. L. (Eds.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. p. 239-246.
- BIGGAR, J. W.; CHEUNG, M. W. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils. Thermodynamic approach to the adsorption mechanism. **Proc. Soil Sci. Soc. Am.**, v. 37, p. 863-868, 1973.
- BÖRJESSON, E. et al. The fate of imazapyr in a Swedish railway embankment. **Pest Manag. Sci.**, v. 60, n. 6, p. 544-549, 2004.
- BRESNAHAM, G. A. Influence of soil pH-sorption interactions on imazethapyr carry-over. **J. Agric. Food Chem.**, v. 60, n. 5, p. 1929-1934, 2000.
- CANTWELL, J. R. et al. Biodegradation characteristics of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v. 37, n. 6, p. 815-819, 1989.
- CURRAN, W. S. et al. Photolysis of imidazolinone herbicides in aqueous solution and soil. **Weed Sci.**, v. 40, n.1, p. 143-148, 1992.



- EHLERS, G. A. C.; LOIBNER, A. P. Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. **Environ. Pollut.**, v. 141, n. 3, p. 494-512, 2006.
- FIRMINO, L. E. et al. Movimento do herbicida imazapyr no perfil de solos tropicais. **Planta Daninha**, v. 26, n. 1, p. 223-230, 2008a.
- FIRMINO, L. E. et al. Sorção do imazapyr em solo com diferentes texturas. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008b.
- FLINT, J. L.; WITT, W. W. Microbial degradation of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v. 45, n. 4, p. 586-591, 1997.
- FRANK, M. P. et al. Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, n. 9, p. 2607-2614, 2002.
- FUSI, P. et al. Interactions of two acetanilide herbicides with clay surfaces modified with Fe(III) oxyhydroxides and hexadecyltrimethyl ammonium. **Chemosphere**, v. 27, n. 5, p. 765-771, 1993.
- GEVAO, B. et al. Bound pesticide residues in soils: A review. **Environ. Pollut.**, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.
- GOETZ, A. et al. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Sci.**, v. 38, n. 4/5, p. 421-428, 1990.
- GRYNES, C. et al. Response of soybean (*Glycine max*) and rice (*Oryza sativa*) in rotational to AC 263,222. **Weed Technol.**, v. 9, n. 3, p. 504-511, 1995.
- HART, R. et al. Imazethapyr herbicide. In: SHANER, D.; CONNOR, S. (Eds.) **The imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 247-256.
- ISHIKI, R. R. et al. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1461-1469, 2005.
- JENKINS, S.R. et al. Temperature effects on retention of atrazine and imazapyr soils. **Water Air Soil Pollut.**, v.118, p.169-178, 2000.
- JOURDAN, S. W. et al. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Sci.**, v. 46, n. 5, p. 608-613, 1998.
- KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, LEON, V. W. J.; CARL, R. F. A bioassay technique detects imazethapyr leaching and liming-dependant activity. **Weed Technol.**, v. 15, n. 1, p. 1-6, 2001.
- LITTLE, D. L. et al. Modeling root absorption and translocation of 5-substituted analogs of the imidazolinone herbicide, imazapyr. **Pestic. Sci.**, v. 41, n. 5, p. 171-185, 1994.
- LOUX, M. M. et al. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbants. **Weed Sci.**, v. 37, n. 5, p. 712-718, 1989.
- MADANI, M. E. et al. pH effect and kinetic studies of the binding behaviour of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. **Fres. Environ. Bull.**, v. 12, n. 9, p. 1114-1119, 2003.
- MALLIPUDI, N. M. et al. Photolysis of imazapyr (AC 243997) herbicide in aqueous media. **J. Agric. Food Chem.**, v. 39, n. 2, p. 412-417, 1991.
- MANGELS, G. Imazethapyr herbicides. In: SHANER, D.; CONNOR, S. (Eds.) **The imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 191-209.
- MCDOWELL, R. W. et al. Dissipation of imazapyr, flumetsulam and thifensulfuron in soil. **Weed Res.**, v. 37, n. 6, p. 381-389, 1997.
- NORTHCOTT, G. L.; JONES, K. C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. **Environ. Pollut.**, v. 108, n. 1, p. 19-43, 2000.
- OLIVEIRA, M. F. et al. Sorção do herbicida imazaquin em Latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesq. Agropec. Brasil.**, v. 39, n. 8, p. 787-793, 2004.
- PIGNATELLO, J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 1, p. 1-11, 1996.
- PUSINO, A. et al. Adsorption and desorption of imazapyr by soil. **J. Agric. Food Chem.**, v. 45, n. 3, p. 1012-1016, 1997.
- QUIVET, E. et al. Kinetic studies of imazapyr photolysis and characterization of the main photoproducts. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 86, n. 4, p. 195-204, 2004.
- QUIVET, E. et al. Hydrolytic and photolytic behaviour of imidazolinone pesticides. Case of imazamox and imazapyr. **Act. Chim.**, v. 294, n. 1, p. 31-34, 2006a.
- QUIVET, E. et al. Influence of metal salts on the photodegradation of imazapyr, an imidazolinone pesticide. **Pest Manag. Sci.**, v. 62, n. 5, p. 407-413, 2006b.
- REGITANO, J. B. et al. Retention of imazaquin in soil. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, n. 2, p. 397-404, 1997.
- REGITANO, J. B. et al. Atributos de solos tropicais e sorção de imazaquin. **Sci. Agric.**, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.

- SCHWARZENBACH, R. P. et al. **Environmental chemistry**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- SENSEMAN, S. A. **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.
- SHANER, D. L.; O'CONNOR, S. **The imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- SHANER, D. L.; SINGH, B. K. Phytotoxicity of acetohydroxyacid synthase inhibitors is not due to accumulation of 2-ketobutyrate and/or 2-aminobutyrate. **Plant Physiol.**, v. 103, n. 4, p. 1221-1226, 1993.
- SNYDER, C. S.; SLATON, D. N. Effects of soil flooding and drying on phosphorous reactions. **News & Views**, v.4, p.1-3, 2002.
- STOUGAARD, R. N. et al. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v. 38, v. 1, p. 67-73, 1990.
- TAN, S. et al. Imidazolinone-tolerant crops: History, current status and future. **Pestic. Manag. Sci.**, v. 61, n. 3, p. 246-257, 2005.
- TAN, S. et al. Herbicidal inhibitors of amino acid biosynthesis and herbicide-tolerant crops. **Amino Acids**, v. 30, n. 2, p. 195-204, 2006.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **National water quality inventory**: 1990. Report to Congress. Washington: 1992.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Pesticide in ground water database: national summary. Rep. 734-r-92**. Washington: 1993.
- VAN WYK, L. J.; REINAHARDT, C. F. A bioassay technique detects imazethapyr leaching and liming-dependent activity. **Weed Sci.**, v. 15, n. 1, p. 1-6, 2001.
- WANG, Q.; WEIPING, L. Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties. **Soil Sci.**, v. 164, n. 6, p.411-416, 1999.
- WANG, X. et al. Biodegradaton of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China. **J. Environ. Sci.**, v. 17, n. 4, p. 593-597, 2005.
- WANG, X. et al. Degradation and metabolism of imazapyr in soils under aerobic and anaerobic conditions. **Inter. J. Environ. Anal Chem.**, v. 86, n. 8, p. 541-551, 2006.
- WEI, Z.; WEIPING, L. Adsorption-desorption and photolysis of the herbicide imazethapyr in soil-water environment. **Sci. Sim.**, v. 18, n. 5, p. 476-480, 1998.

