

Histórico sobre os pesticidas e uso da radioatividade em estudos agronômicos e ambientais

Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



QUÍMICA ANALÍTICA



8

1. Introdução aos agrotóxicos



Agrotóxicos ou pesticidas?

Art. 2º Para os efeitos desta Lei, consideram-se:

I - agrotóxicos e afins:

a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;

b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento;

Agrotóxicos ou pesticidas?

“Remédios”

Agroquímicos

Defensivos agrícolas

Agrotóxicos

Produtos fitossanitários

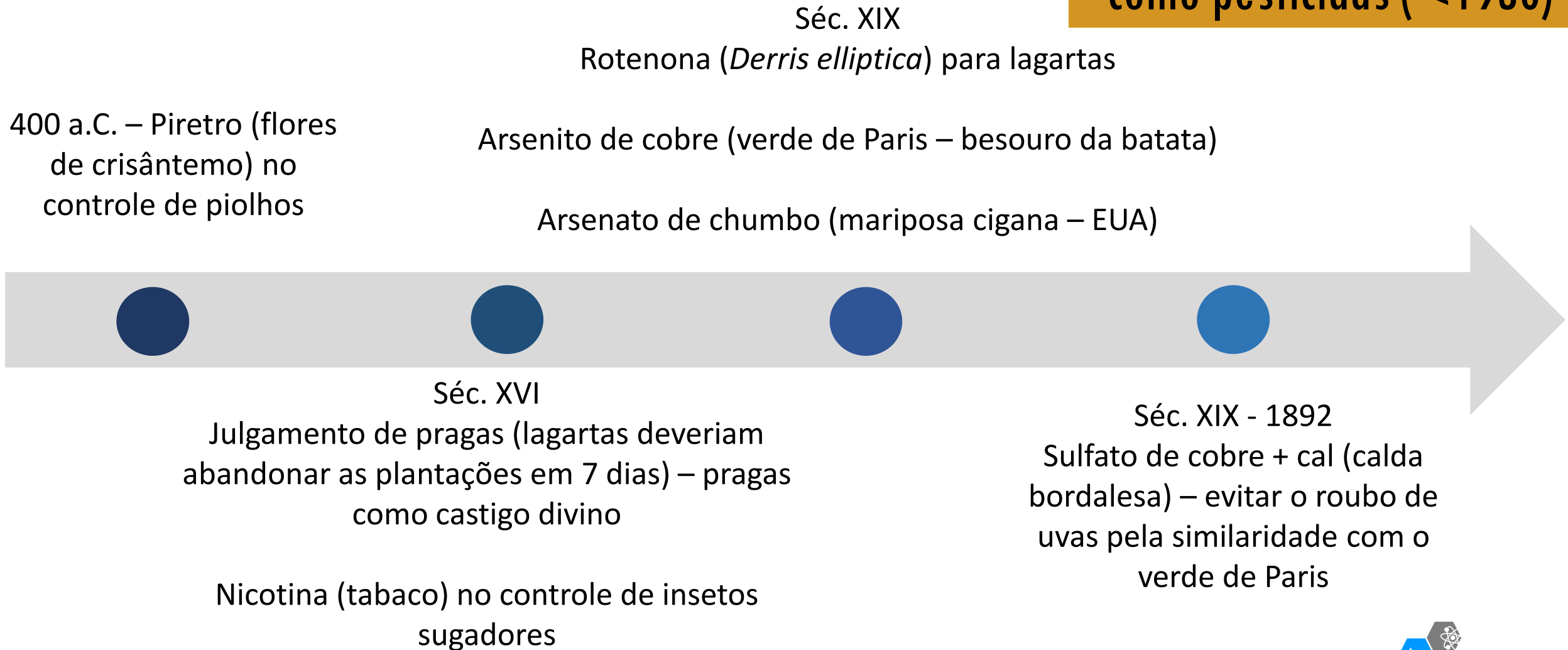
Veneno

PESTICIDAS

Nomenclatura internacional

Histórico dos pesticidas no mundo

Compostos inorgânicos
como pesticidas (<1930)



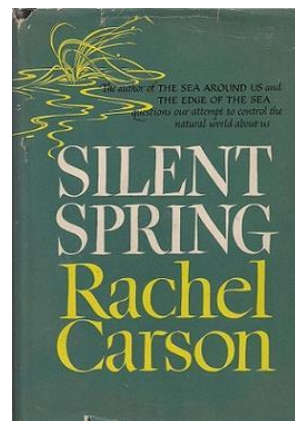
Histórico dos pesticidas no mundo

Agricultura moderna e os pesticidas convencionais

1939 –
Descoberta do DDT por Paul Muller



1962
“Primavera silenciosa” – Rachel Carson
Evidenciou os efeitos danosos de pesticidas



1980
Introdução do uso do glifosato como herbicida de amplo espectro

1961
DDT registrado para uso em culturas agrícolas

1972
DDT banido para uso em culturas agrícolas

>2000
Segurança ambiental
Uso de genéricos OGM
Práticas integradas de manejo

OBS.: DDT é quase insolúvel em água (solventes orgânicos como óleos e gorduras)

Aspectos positivos dos agrotóxicos:

- Aumento de produtividade em culturas
- Alimentos livres de contaminantes (carne – *Clostridium botulinum*)
- Qualidade de vida e longevidade
- Possibilidade de produção de alimentos em condições desfavoráveis
- Reduz uso de energia na agricultura
- Reduz movimentação de solo
- Redução de epidemias
- Mais tempo livre para o produtor.

Aspectos negativos dos agrotóxicos:

- Resíduos nos alimentos
- Problemas de resistência
- Surgimento de pragas secundárias devido a eliminação dos inimigos naturais
- Contaminação de águas
- Contaminação do solo
- Intoxicação dos trabalhadores rurais
- Morte de polinizadores e inimigos naturais
- Intoxicação de organismos não-alvo (animais silvestres e outros)

São aspectos indiretos:

- Doenças ao homem (câncer)
- Suicídios relacionados ao uso de agrotóxicos

Classificação quanto ao uso e grupo químico

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos (produto/substâncias/agentes)
Inseticidas (controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin,* DDT,* BHC*
	Organofosforados	Fenitrothion, Paration, Malation, Metil-paration
	Carbamatos	Carbofuran, Aldicarb, Carbaril
	Piretróides sintéticos	Deltametrina, Permetrina
	Microbiais	<i>Bacillus thuringiensis</i>
Fungicidas (combate aos fungos)	Inorgânicos	Calda Bordalesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb, Tiram, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercúriaes	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicona, Ciclo-hexamida
	Trifenil estânico	Duter, Brestam
	Compostos Formilamina	Triforina, Cloraniformetam
Fentalamidas	Captafol, Captam	

Classificação quanto ao uso e grupo químico

Classe mais usada

Classe mais usada	Herbicidas (combate às plantas invasoras)	Inorgânicos	Arsenito de sódio, cloreto de sódio	
		Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC	
		Fenoxiacéticos	CMPP, 2,4-D, 2,4,5-T	
		Carbamatos	Profam, Cloroprofam, Bendiocarb	
		Dipiridilos	Diquat, Paraquat, Difenzoquat	
		Dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin	
		Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil	
		Glifosato	Round-up	
		Desfoliantes (combate às folhas indesejadas)	Dipiridilos	Diquat, Paraquat
			Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
Fumigantes (combate às bactérias do solo)	Hidrocarbonetos halogenados	Brometo de metila, cloropicrina		
	Geradores de Metil-isocianato	Dazomet, Metam		
	-	Formaldeídos		

ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



QUÍMICA ANALÍTICA



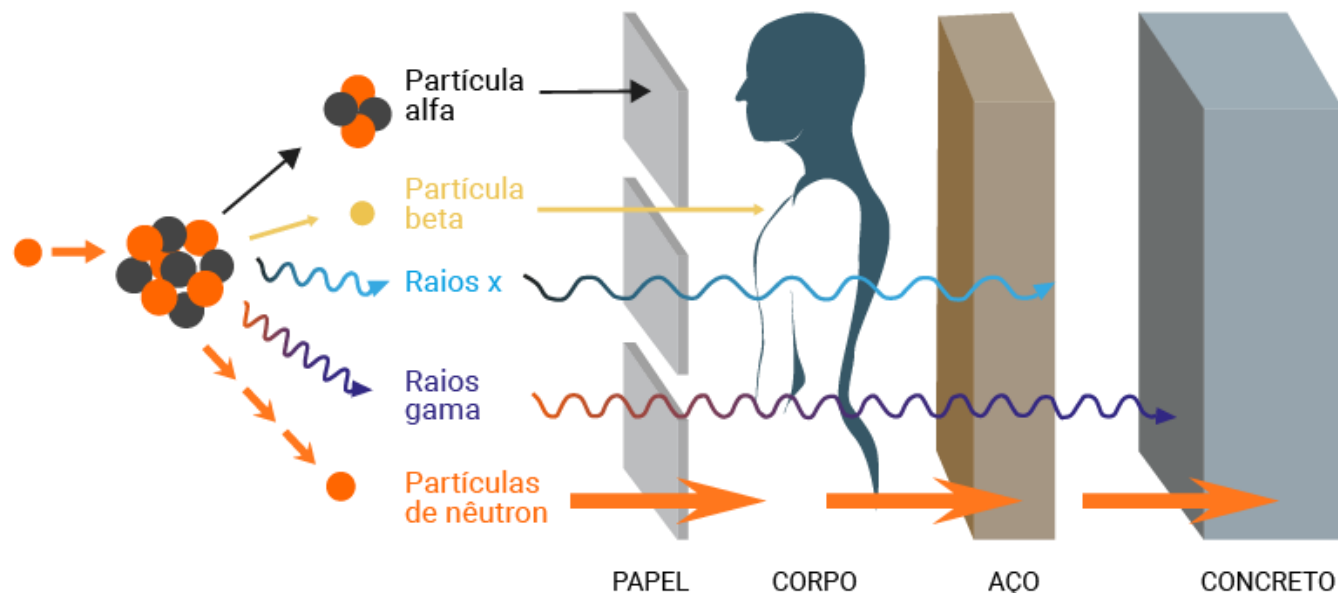
2. Radioatividade



8

Radioatividade

A radioatividade é definida como a capacidade que alguns elementos instáveis possuem de **emitir energia** sob forma de partículas ou radiação eletromagnética.

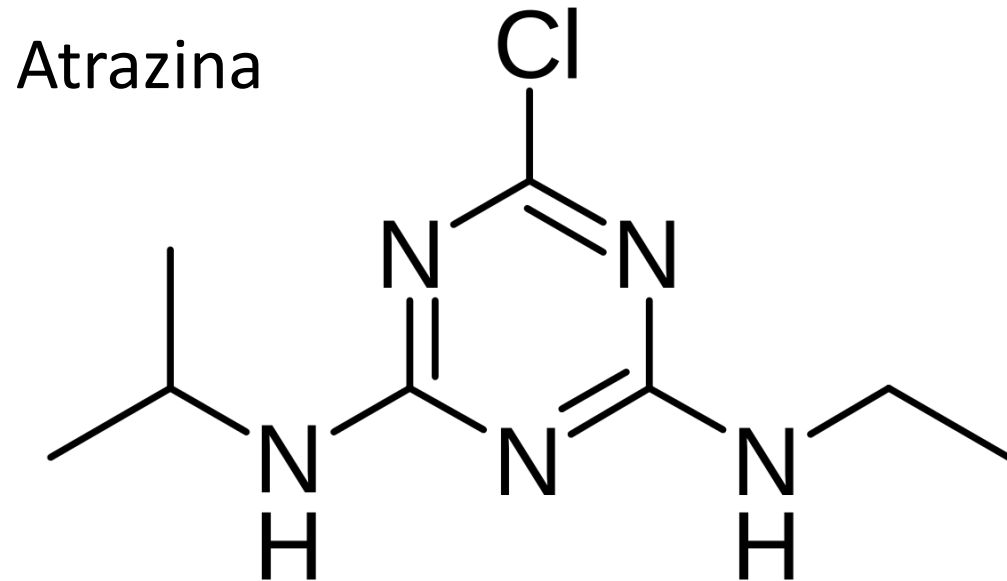


- elétrons
- prótons
- nêutrons

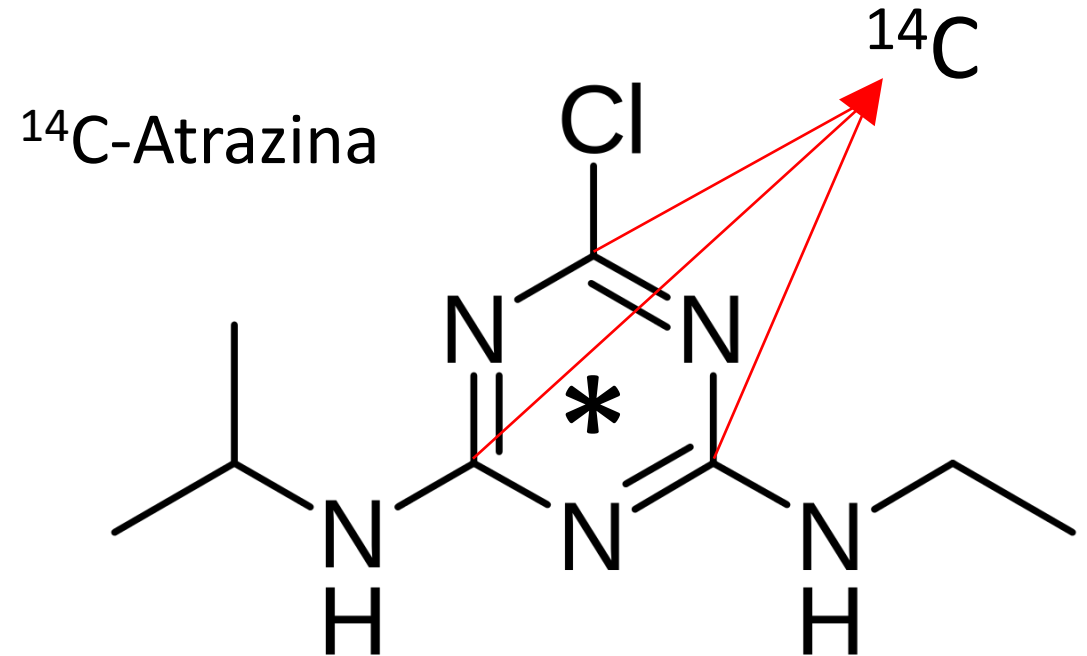
Pesticidas radiomarcados: utilizam ^{14}C – partícula beta



Marcação da molécula com ^{14}C



Molécula não-marcada (fria)



Molécula marcada (quente)

Na síntese da molécula são utilizadas fontes de carbono 14

Unidades de medidas utilizadas

Bq becquerel

- Bq = 1 ÁTOMO/SEG ou CPS = 60DPM
- KBq; MBq; GBq; TBq

Ci curie

$$\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

$$\mu\text{Ci} = 37 \cdot 10^3 \text{ Bq}$$

$$\text{nCi} = 37 \text{ Bq}$$

$$15 \text{ nCi} = 555 \text{ Bq} = 33.300 \text{ DPM}$$



ATIVIDADE TOTAL

ATIVIDADE ESPECÍFICA: atividade/massa
Bq/mg; $\mu\text{Ci}/\text{mg}$; MCi/mg ; mCi/mmol ;
 Mbq/mmol

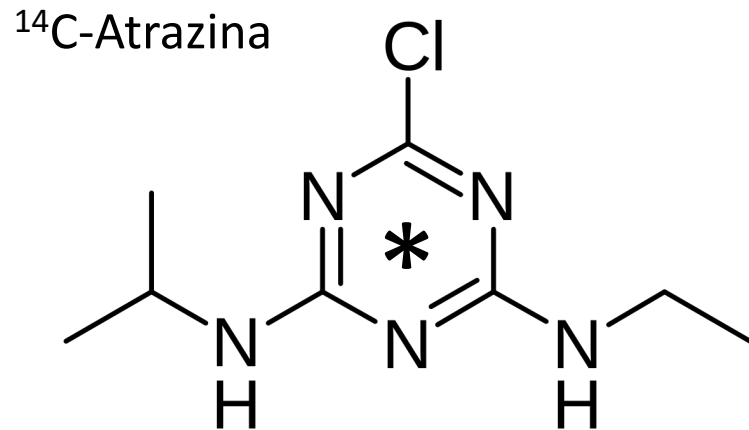
No laboratório: quantificação ocorre em DPM

Na compra de moléculas: quantificada por Ci

Em artigos: conversão para Bq

Porque trabalhar com ^{14}C -pesticidas?

- Permitem o desenvolvimento de estudos com ótima **acurácia** e **sensibilidade**
- Possibilidade de fácil **detecção**, rastreamento da molécula em **diferentes matrizes ambientais** e **mapeamento completo da degradação** das moléculas



É possível **entender** como o pesticida se comporta em relação às **diferentes matrizes** (solo, água, planta, microrganismos, microplásticos, palhada, substâncias adsorventes etc.)

Porque trabalhar com ^{14}C -pesticidas?

- Possibilidade de uso: ^3H , ^{14}C e ^{32}P
- Vantagens no uso de cada isótopo
- Desvantagens no uso:
 - Gestão de resíduos (^{14}C)
 - Meia-vida curta (^{32}P)



ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



QUÍMICA ANALÍTICA



3. Criação do CENA



8

Um pouco de história...

- 1966: Fundação

Vitrine do uso da energia nuclear para fins pacíficos

Metas: Difundir o conhecimento científico e tecnológico e contribuir para melhoria da produção e da oferta de alimentos saudáveis, atuando em defesa do ambiente por meio de atividades de pesquisa e ensino.

Divisões:

- Produtividade Agroindustrial e de Alimentos
- Desenvolvimento de Técnicas Analíticas
- Ecologia de Agroecossistemas





ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



QUÍMICA ANALÍTICA



8

4. Laboratório de Ecotoxicologia do CENA-USP



Um pouco de história...



- 1982: Como começou o laboratório de radiomarcados no CENA? Quais eram os objetivos?
- 1989: Formação necessária para implementação do laboratório
- 1984: Primeiros equipamentos
- 1990: Credenciamento na CNEN
- 1990: Relatórios para o IBAMA e registro de pesticidas no Brasil
- Atual: Diferentes linhas de pesquisa (comportamento de pesticidas no solo e plantas, ecotoxicologia aquática e terrestre, microplásticos, nanoformulações)

ECOLOGIA APLICADA

ECOTOXICOLOGIA

MELHORAMENTO DE PLANTAS

NUTRIÇÃO ANIMAL

QUÍMICA ANALÍTICA

8

5. Infraestrutura para a pesquisa com pesticidas radiomarcados



Avaliações quantitativas

Oxidador biológico



Espectrômetro de cintilação líquida





Oxidizer

Aplicador
automático
de TLC

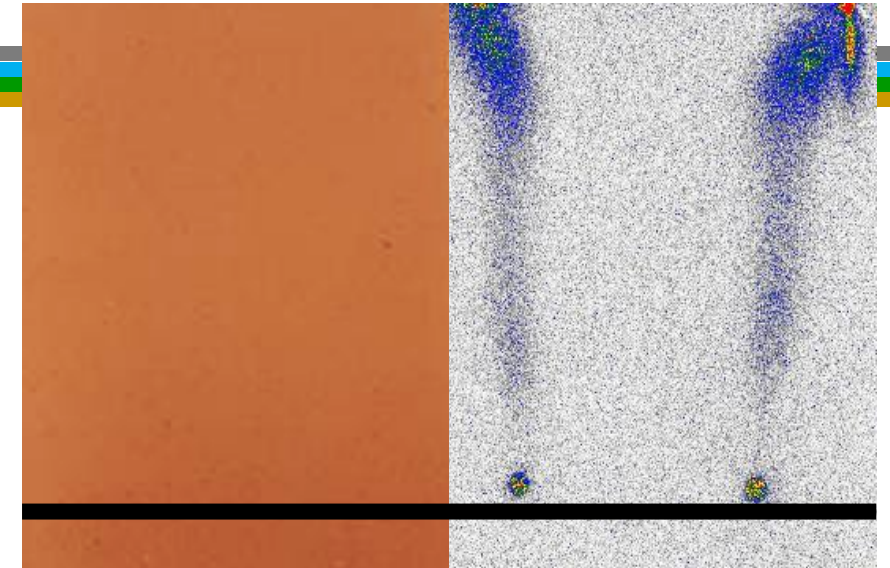
Estufa de circulação
forçada de ar

Avaliações qualitativas

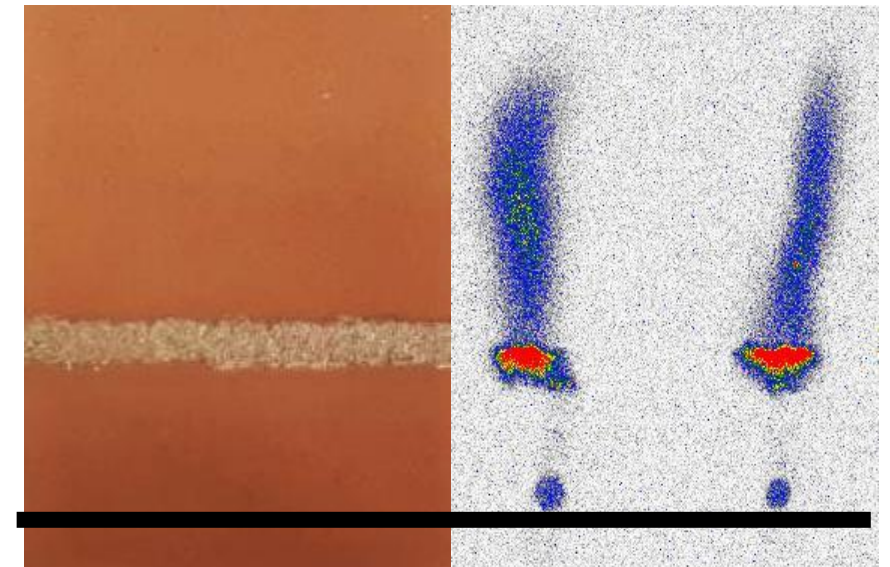
Radioscanner



Solo



Palhada de aveia-preta





ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



QUÍMICA ANALÍTICA



8

6. Manuseio e segurança no uso de radiosótopos

Regras gerais no manuseio de radioisótopos

1. Sempre trabalhar em duas pessoas;
2. Usar sempre detector de radioatividade portátil;
3. É expressamente proibido fumar, comer, beber ou se maquiar no laboratório;
4. É proibido pipetar com a boca qualquer solução;



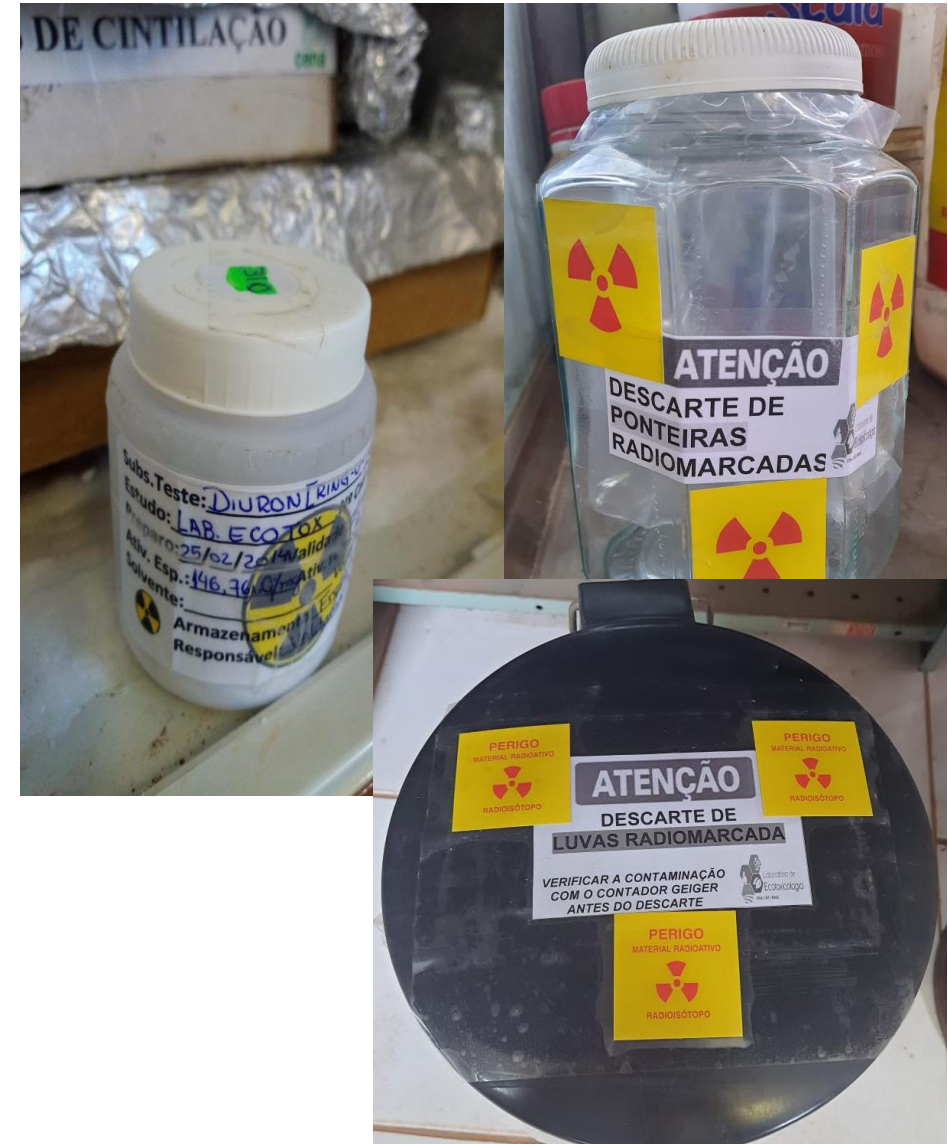
Regras gerais no manuseio de radioisótopos

5. Usar sempre um avental de laboratório (punho cirúrgico);
6. Usar luvas: de borracha; plástico; dando preferência para látex descartável;
7. Não tocar o rosto ou ajeitar os cabelos;
8. Forrar todas as superfícies de trabalho;
9. Selecionar todo material de laboratório a ser utilizado;



Regras gerais no manuseio de radioisótopos

10. Preparar os recipientes rotulados para resíduos e materiais reutilizáveis;
11. Utilizar a capela especial para manipular materiais radioativos voláteis ou a ser pulverizado;
12. Transportar as substâncias radioativas somente em bandejas;
13. Reduzir ao máximo o tempo de exposição ao material radioativo;



Regras gerais no manuseio de radioisótopos

14. Colocar todo o material contaminado em recipientes previamente preparados e devidamente marcados com rótulos de material radioativo;
15. Soluções radioativas derramadas;
16. Resíduos radioativos: sólidos e líquidos;
17. Lavagem de material;
18. Ao final do dia;



Regras gerais no manuseio de radioisótopos

19. Estoque de material;

20. Níveis máximos permissíveis de radiação;
250 cpm;

21. Levantamento radiológico;

22. Em caso de dúvidas ou acidente com material radioativo, chamar imediatamente o chefe imediato ou o responsável pela proteção radiológica.





ECOLOGIA APLICADA



ECOTOXICOLOGIA



MELHORAMENTO DE PLANTAS



NUTRIÇÃO ANIMAL



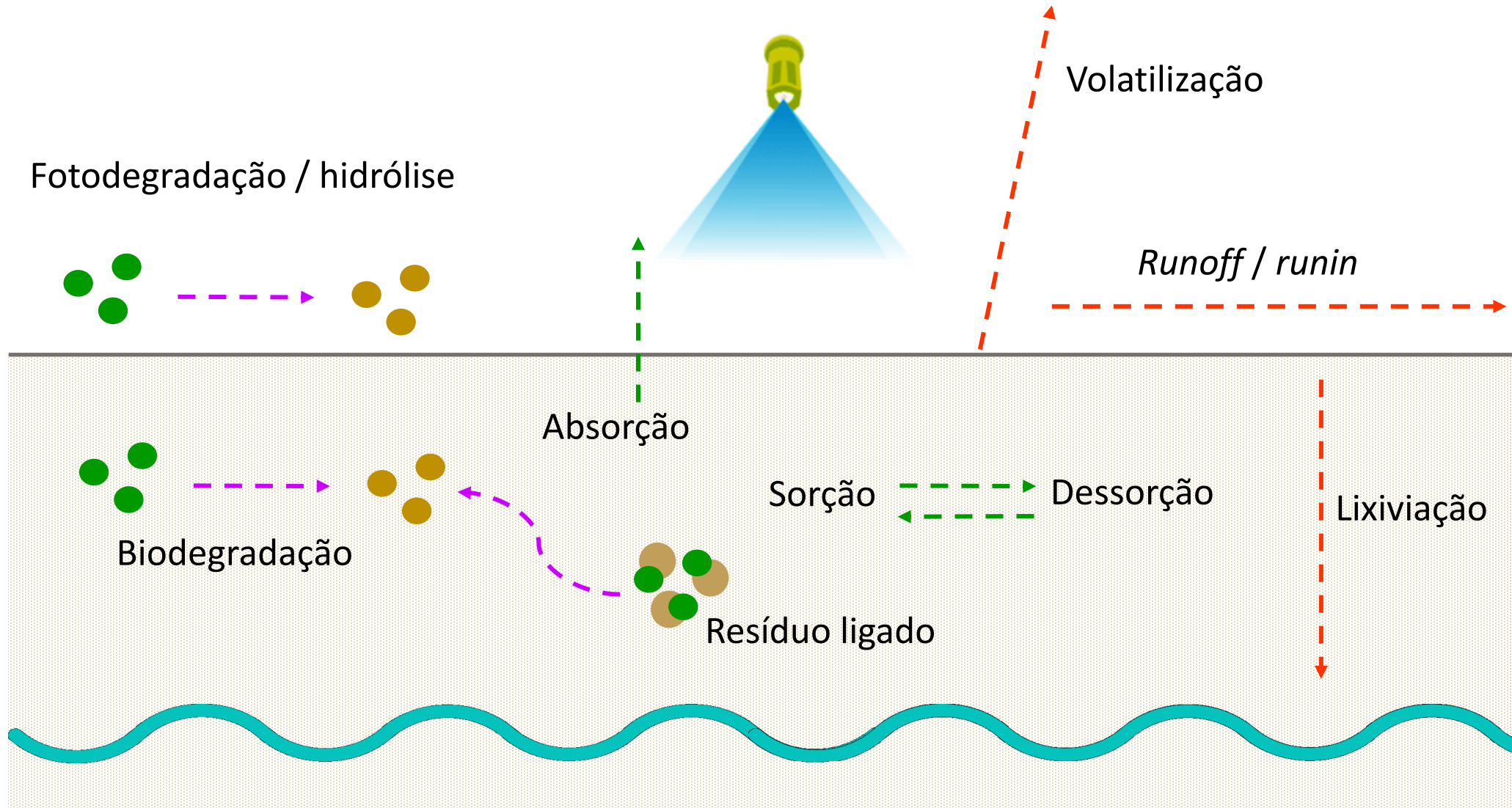
QUÍMICA ANALÍTICA



8

7. Estudos desenvolvidos no lab. Ecotoxicologia do CENA-USP

Dinâmica dos pesticidas no ambiente



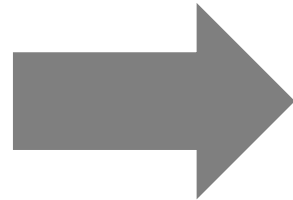
Estudos desenvolvidos no laboratório de Ecotoxicologia

Lixiviação

Sorção-dessorção

Biodegradação

Absorção e translocação

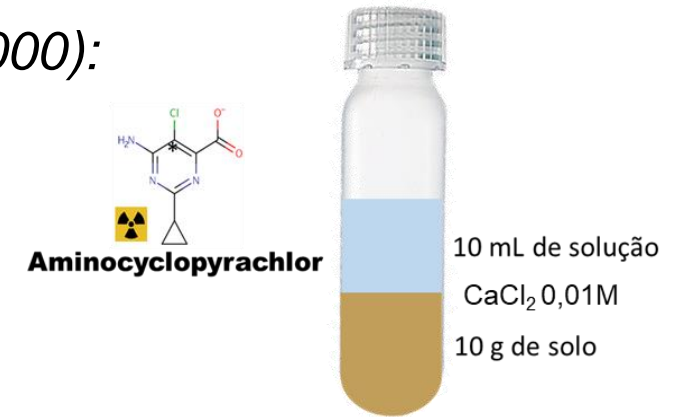


Caracterizam o comportamento da molécula no ambiente e no alvo

Estudos de sorção-dessorção

Realizado em 3 etapas, de acordo com o método 106 (OECD, 2000):

- 1 – Determinação da proporção Matriz:solução*
- 2 – Tempo de equilíbrio*
- 3 – Isotermas de sorção-dessorção*

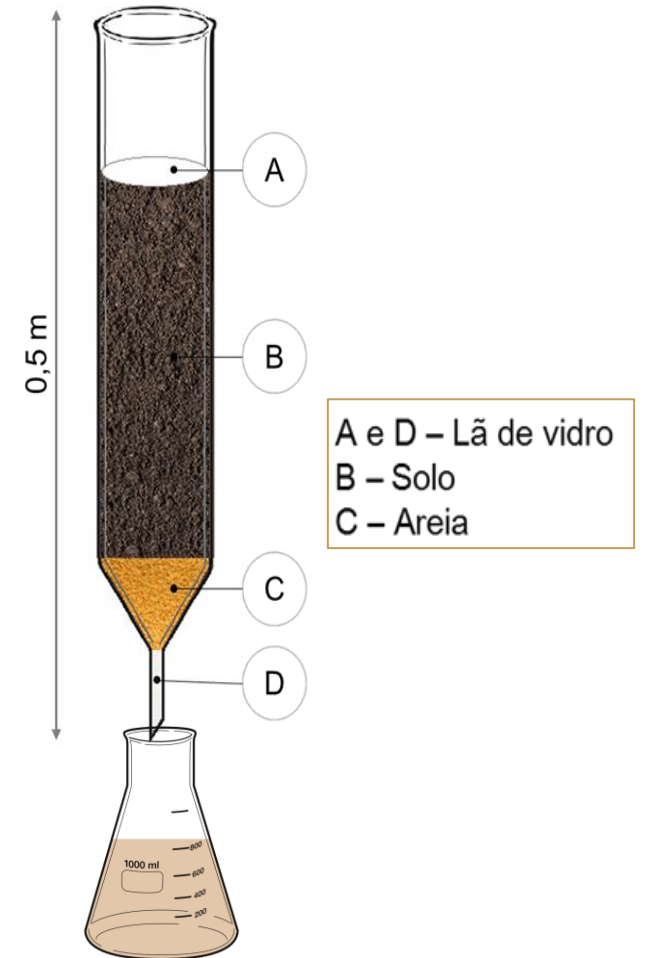


Aplicações na área de pesticidas

- Interação do **pesticida** com o **solo/material orgânico**
- Entender a **retenção** da molécula em diferentes solos, materiais orgânicos, diferentes profundidades etc.
- Relação entre a sorção e a dessorção: **equilíbrio** no solo e **disponibilidade** do pesticida na solução do solo
- **Exigido** no registro de novas moléculas

Estudos de lixiviação

Realizado de acordo com o método 312 (OECD, 2004)



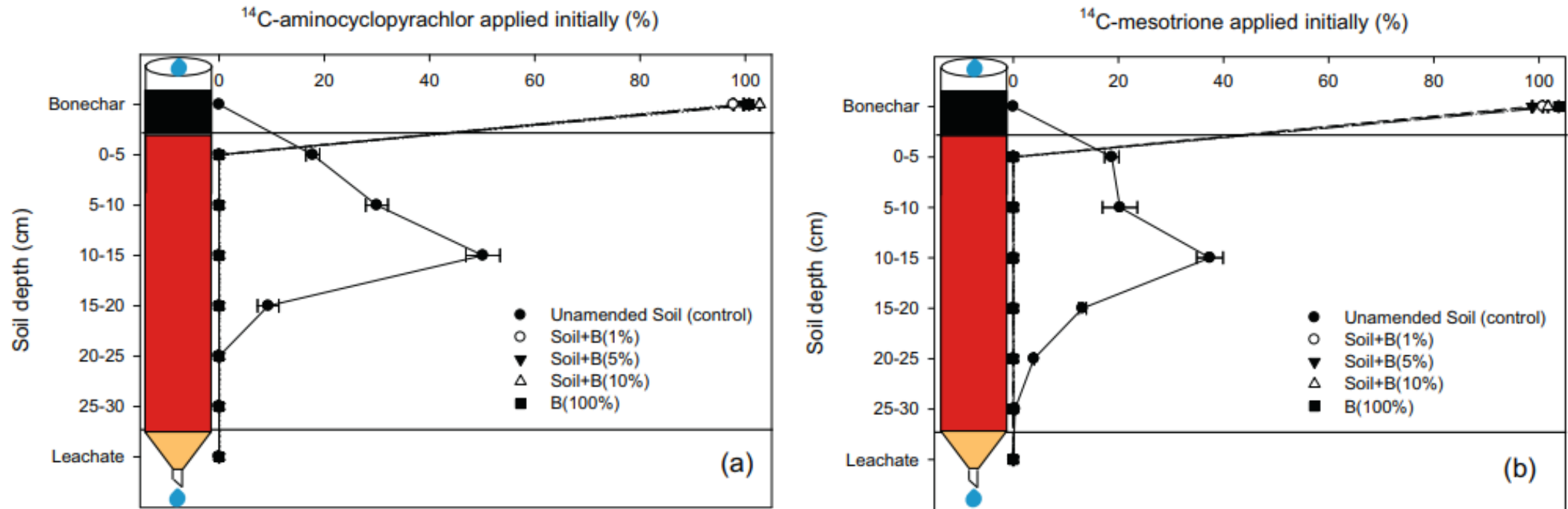


Fig. 6. Aminocyclopyrachlor (a) and mesotrione (b) distribution in soil columns and leachate after 200 mm rainfall simulation over 48 h. Herbicide distributions in un-amended soil, bonechar (B)-amended soil (1, 5, 10% $w w^{-1}$), and pure bonechar (100%) are compared. Data shown are the average of the two particle sizes (0.3–0.6 and 0.15–0.3 mm). Error bars represent the standard deviation of the mean ($n = 4$). Symbols may overlap.

Uso de lisímetros



Bioensaios

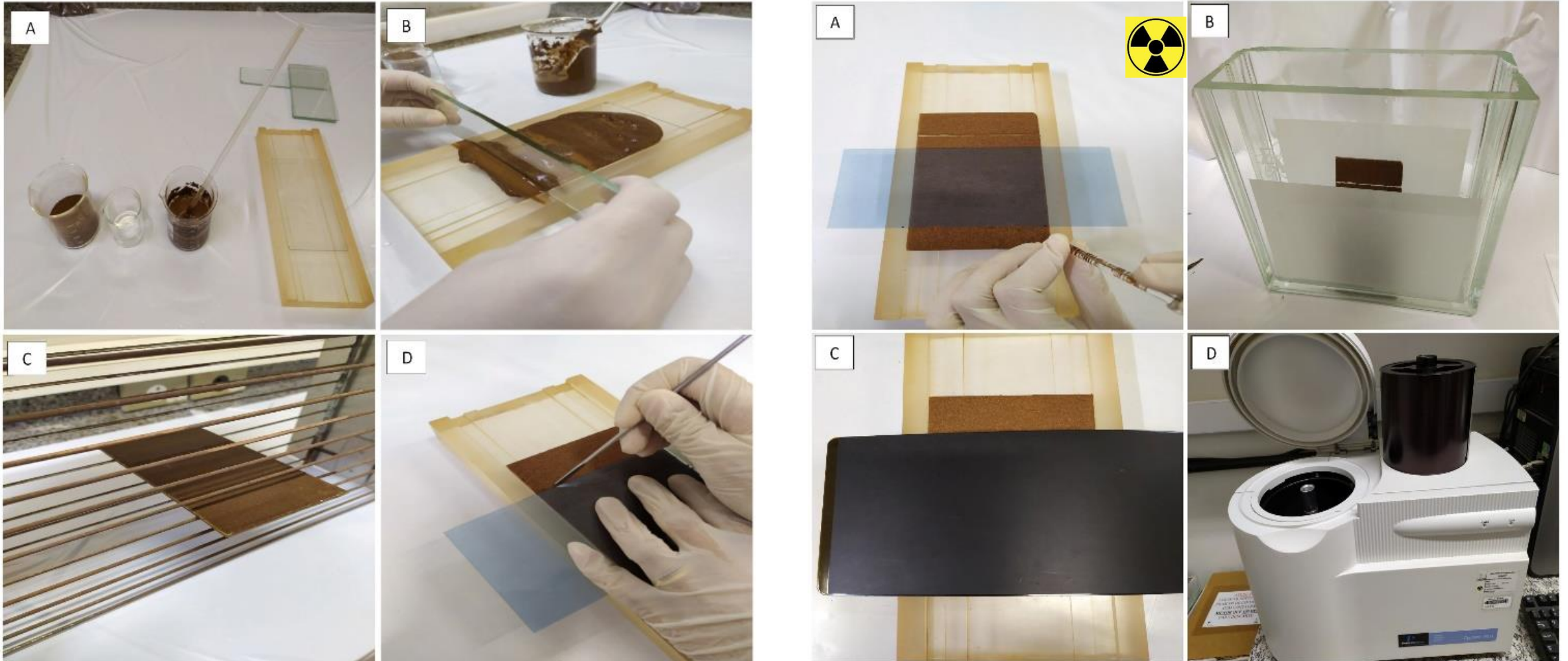


Aplicações na área de pesticidas

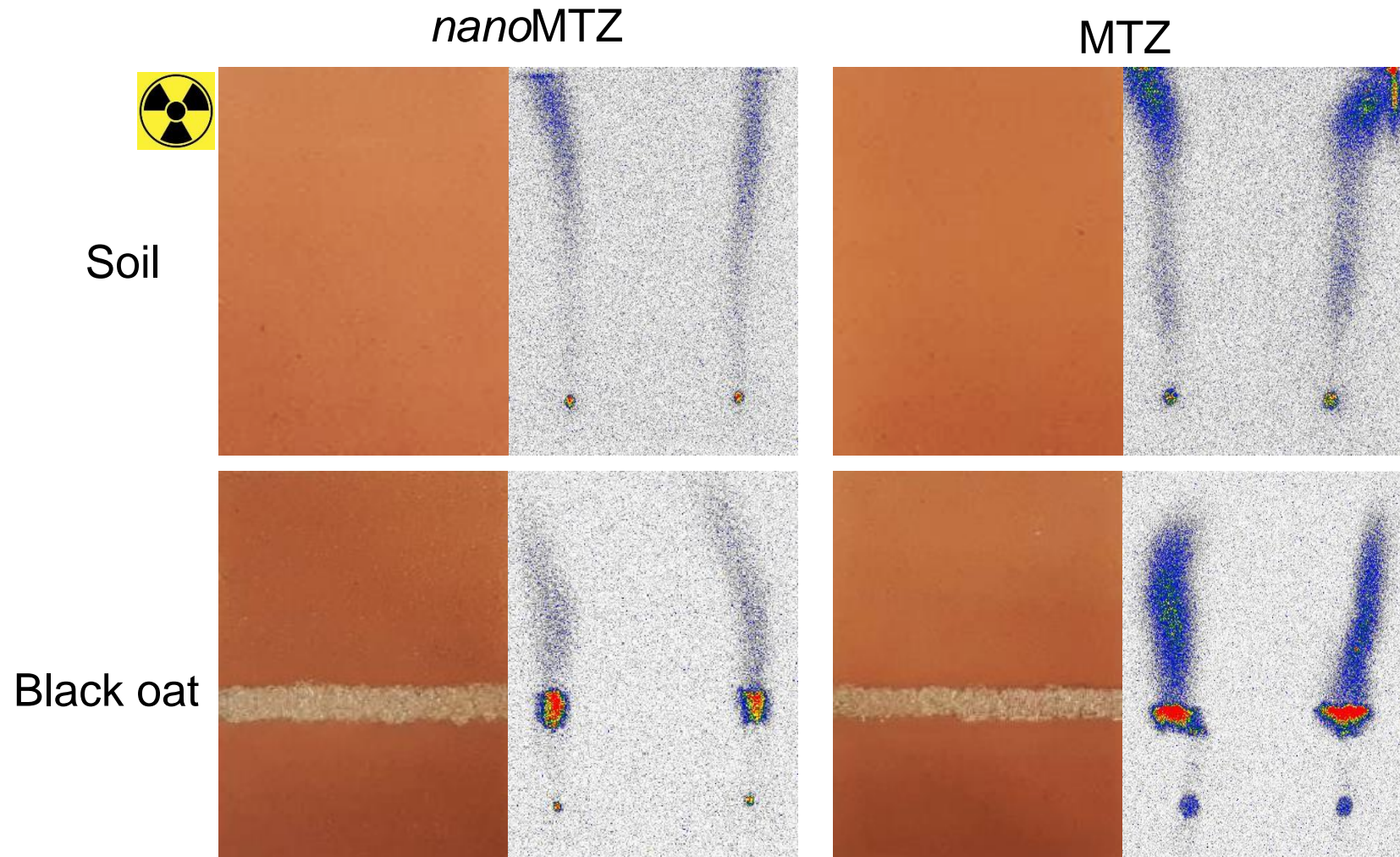
- Entender o **transporte** da molécula em diferentes solos, materiais orgânicos etc.
- **Distribuição** do pesticida no perfil do solo – **quantidade** em cada camada do perfil do solo
- **Potencial de lixiviação** para camadas > 30 cm
- **Exigido** no registro de novas moléculas

Outros métodos para estudos de transporte de pesticidas

Soil Thin Layer Chromatography – Soil TLC



Outros métodos para estudos de transporte de pesticidas

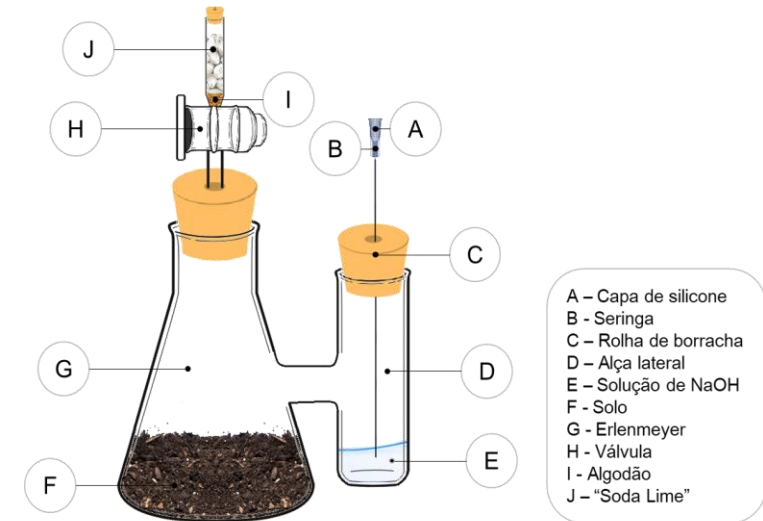


Soil Thin Layer Chromatography – Soil TLC

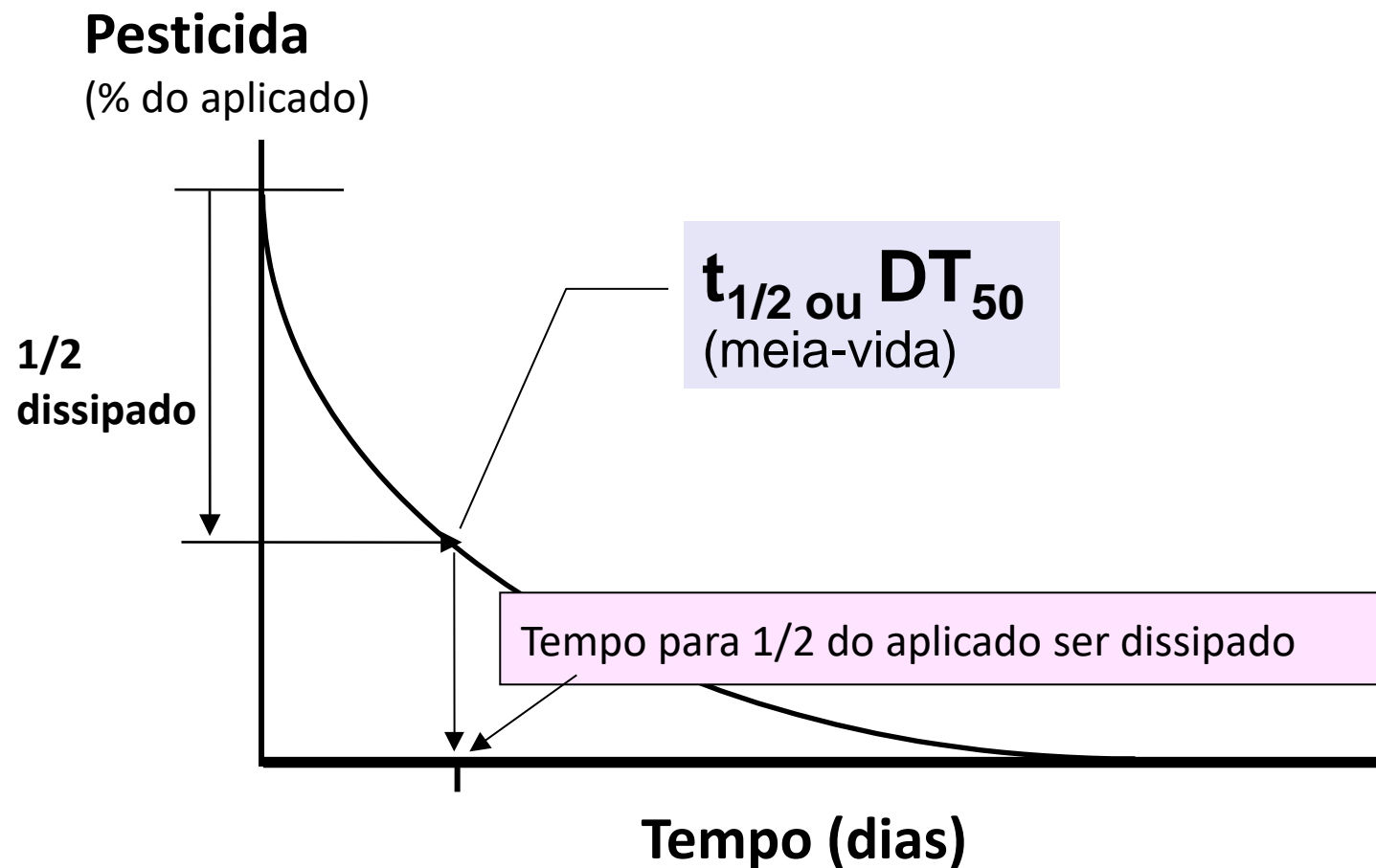
- Transporte a curtas distâncias
- Interferência de materiais na mobilidade do pesticida

Estudos de biodegradação

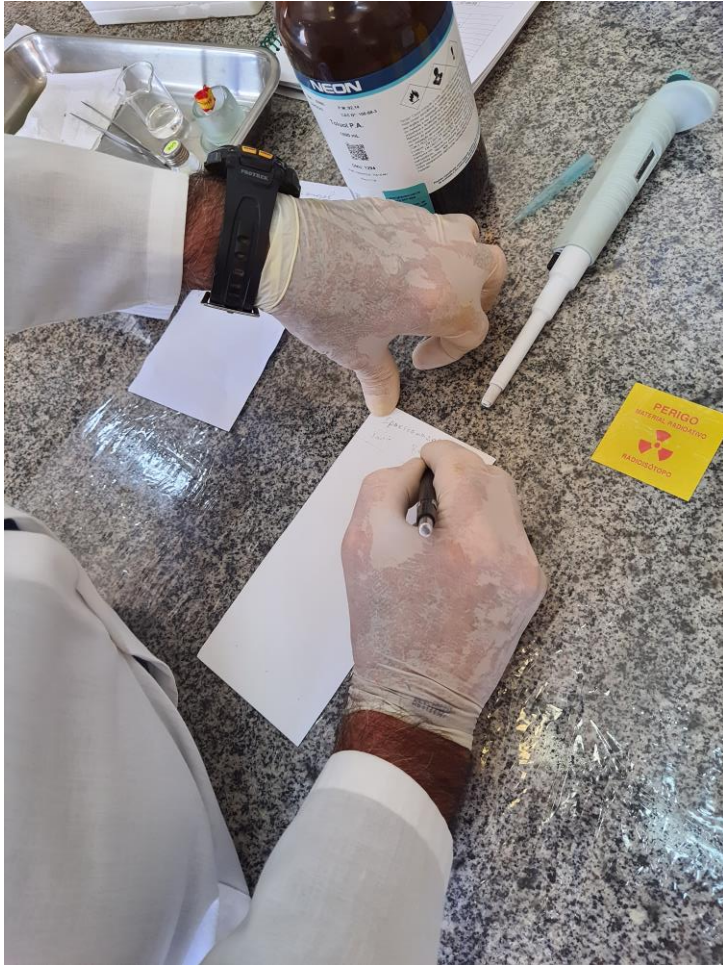
Realizado de acordo com o método 307 - OECD



Principal informação do estudo de biodegradação: DT_{50}



Testes de pureza e formação de metabólitos



Testes de pureza: aplicação direta da solução em placas

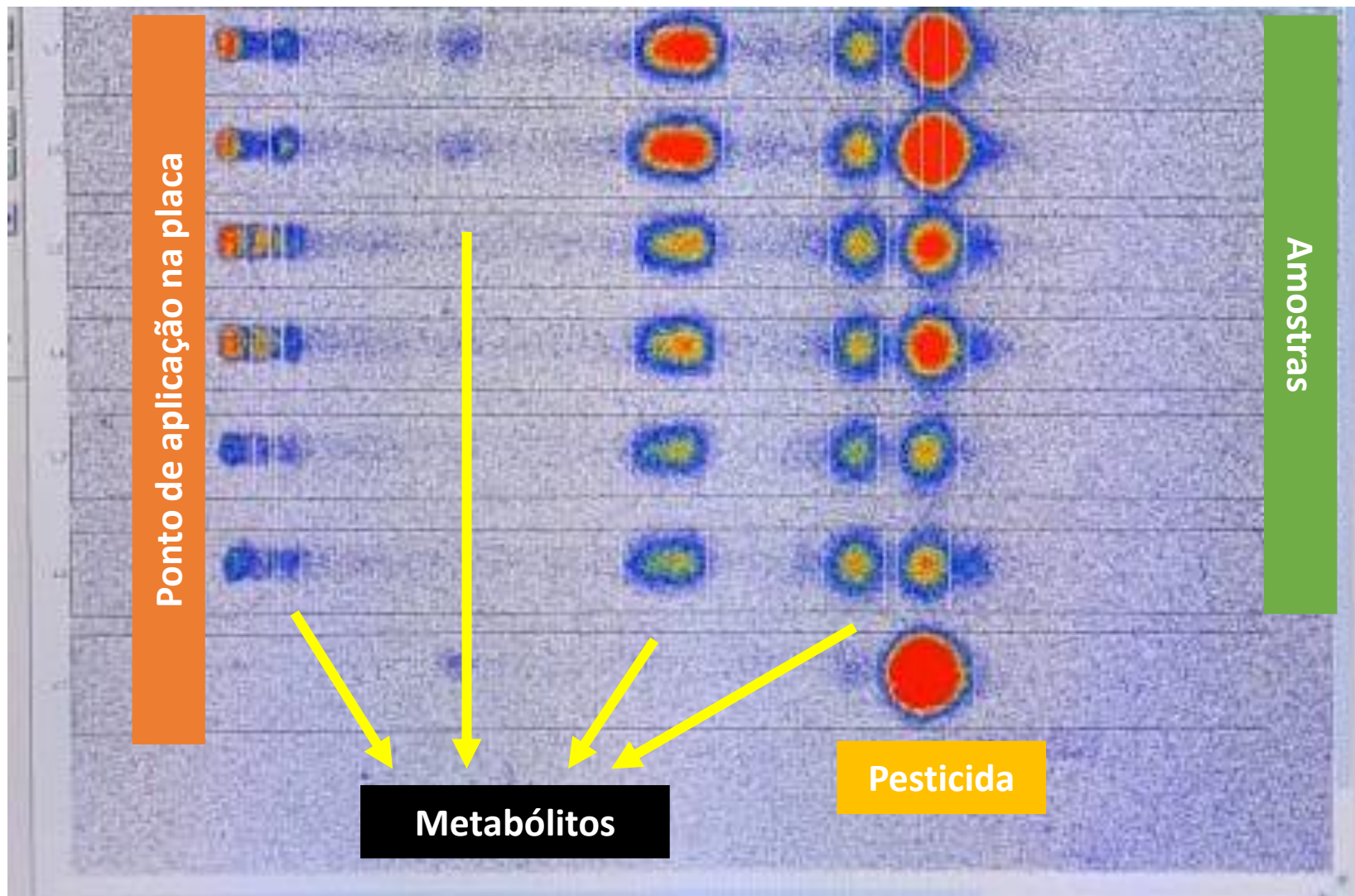


Eluição em atmosfera saturada por solvente



Comparação com o padrão do pesticida frio – em testes de pureza

Caracterização do perfil de metabólitos – para solo e planta

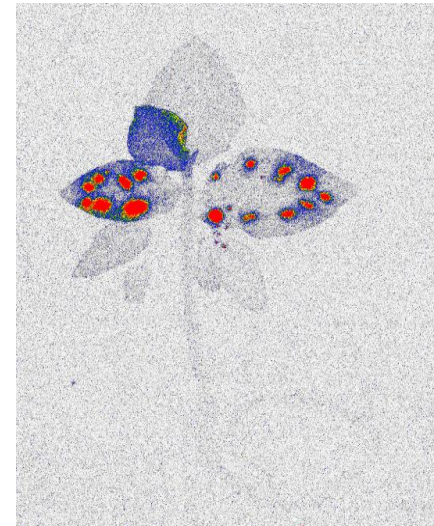


- Extração do pesticida do solo
- Aplicação em placas de sílica e eluição em solvente
- Sensibilização em filmes fotofosforescentes
- Leitura em radioscanner

Aplicações na área de pesticidas

- Entender a **degradação biótica** da molécula em diferentes solos, materiais orgânicos etc.
- Determinação da meia-vida do pesticida
- **Degradação parcial:** formação de metabólitos
- **Degradação total:** formação de CO₂
- Determinação da formação de **resíduo ligado**
- **Exigido** no registro de novas moléculas

Estudos de absorção e translocação



Realizado de acordo com o método proposto por Nandula e Vencill (2015)

Nandula, V., & Vencill, W. (2015). Herbicide Absorption and Translocation in Plants using Radioisotopes. *Weed Science*, 63(SP1), 140-151. doi:10.1614/WS-D-13-00107.1

Avaliação qualitativa - adjuvantes

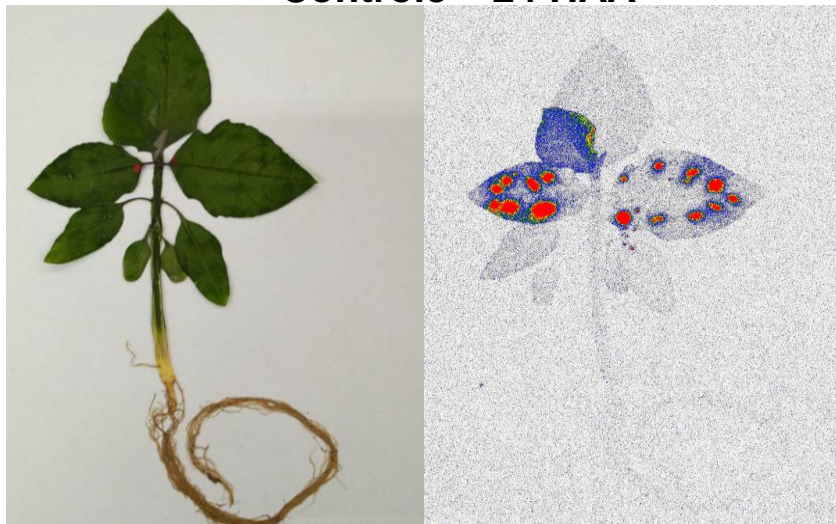
Controle – 4 HAA



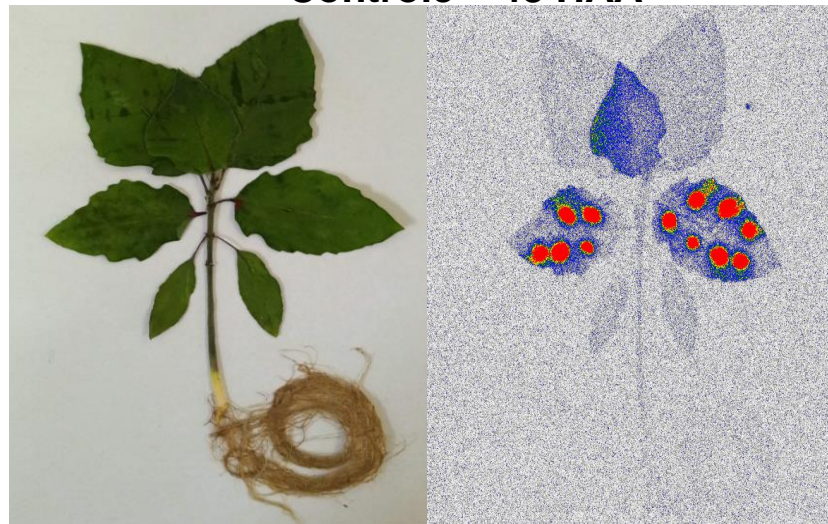
Controle – 8 HAA



Controle – 24 HAA

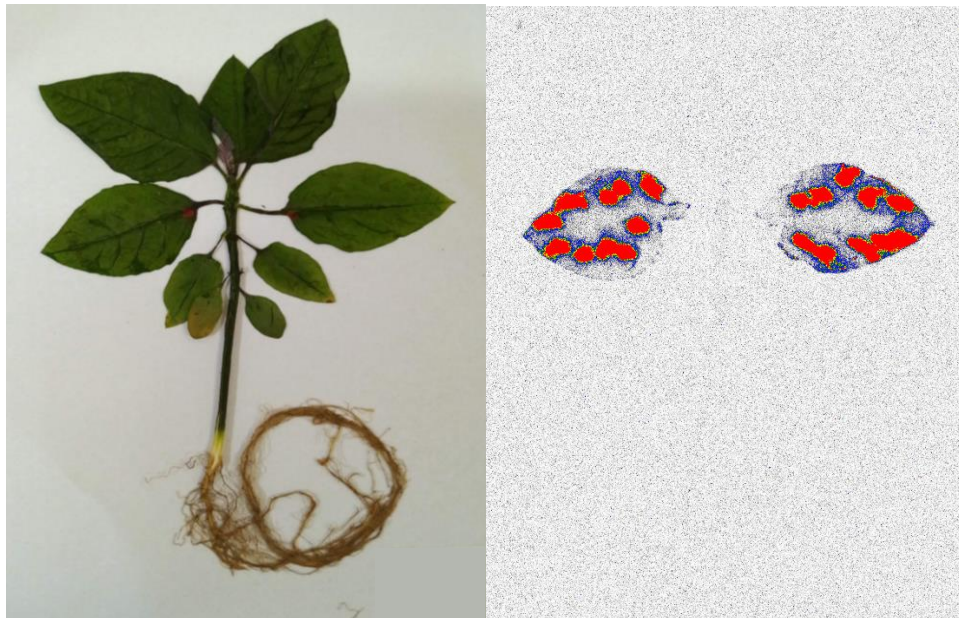


Controle – 48 HAA



- Intensidade de absorção
- Translocação para diferentes partes da planta
- Mudanças nos padrões de translocação

Adjuvante – 4 HAA



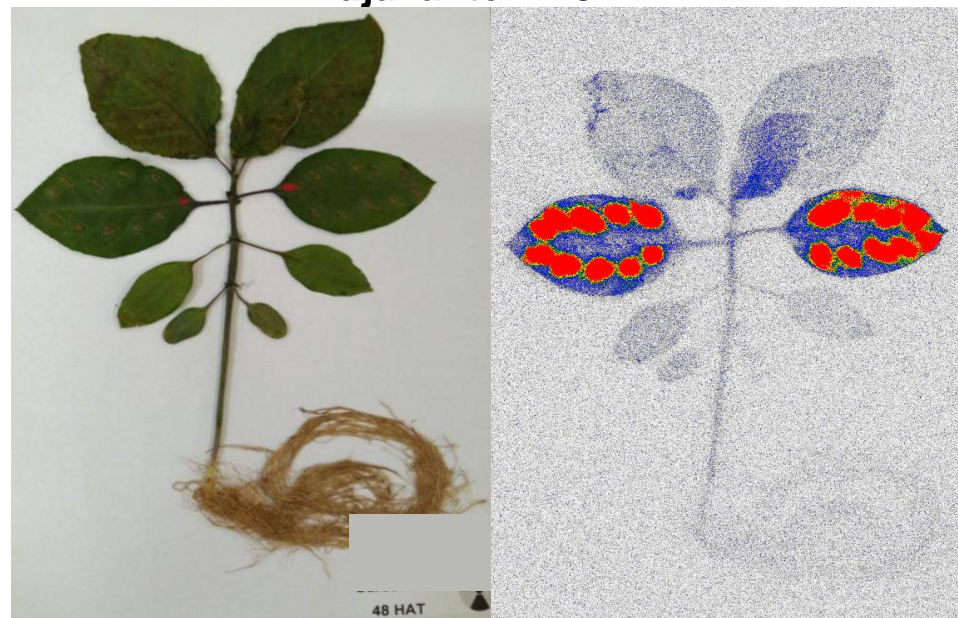
Adjuvante – 8 HAA



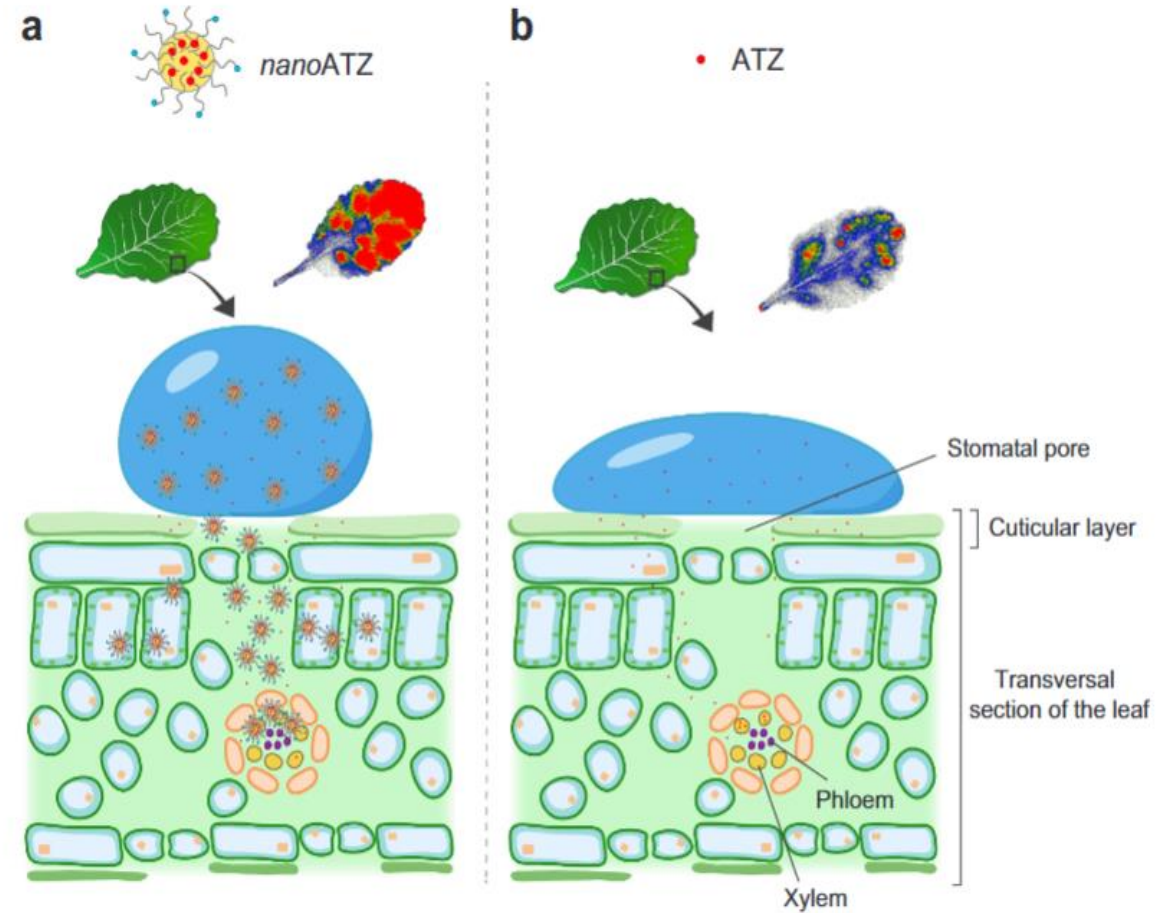
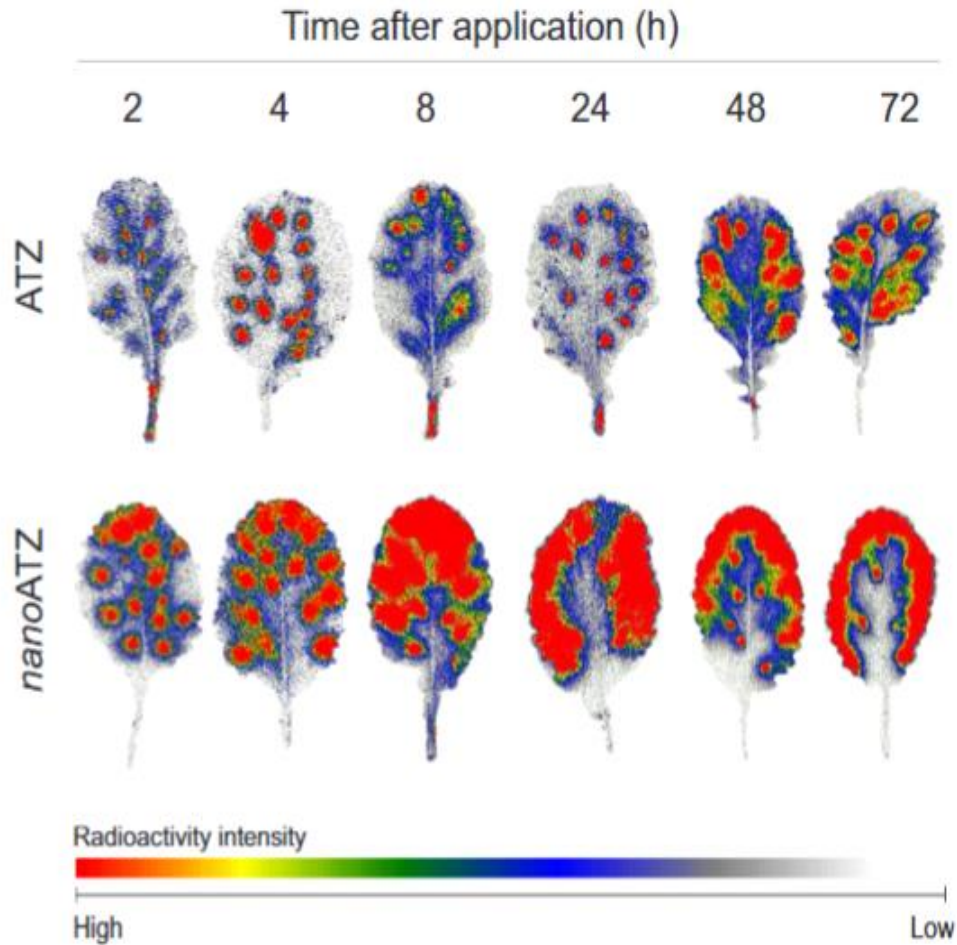
Adjuvante – 24 HAA



Adjuvante – 48 HAA



Avaliação qualitativa e quantitativa de nanoformulações



Aplicações na área de pesticidas

- Comportamento de pesticidas dentro da planta
- Determinação dos padrões e vias de **absorção e translocação**
- **Resistência de plantas a herbicidas:** mapeamento da redução/alteração de vias de absorção e translocação.
- **Formulações e adjuvantes:** efeito desses materiais no aumento/redução da absorção ou translocação
- **Remediação:** potencial de remediação de diferentes espécies

Obrigado !

Dr. Valdemar Luiz Tornisielo
Laboratório de Ecotoxicologia - CENA/USP
vltornis@cena.usp.br

