

BIODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

Francisca Gil Gil

Profa. Dra. em Ecologia

Curso de Biorremediação

Universidade São Marcos



BIODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

- O que pesticida?
 - Herbicidas: controle de plantas invasoras
 - Fungicidas, nematicidas, inseticidas, acaricidas: contra pragas e doenças.
 - Qualquer substância letal as pestes cujo emprego seja economicamente viável

BIODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

- O que praga?
 - Mais de 10.000 espécies de insetos são pragas em culturas de interesse econômico, sendo 700 delas mundialmente distribuídas.
 - Isto é são herbívoros que atacam as culturas reduzindo a produção.
 - Como os insetos tem biologia própria que precisa ser considerada no processo.

BIODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

- Formas de controle
 - Antigamente o homem usava “pesticidas” naturais →, como extrato de folhas de tabaco, água com sabão, água de lavadeira, vinagre, óleo de peixe, e outros.
 - O que funciona para pequenas áreas agrícolas ou plantações orgânicas

BIODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

- Ao redor de 1940, utilizava-se arseniacias, óleos de petróleo, piretros, creolina.
- Os pesticidas sintéticos surgiram em seguida, sendo primeiros deles o DDT (1940).
- Fórmula bruta é $C_{14}H_9Cl_5$

Tipos de inseticidas

- **Organoclorados:** são inseticidas que contém carbono + hidrogênio + cloro.
- Hoje estão condenados e com uso proibido em função de sua toxicidade.
- São vários os inseticidas organoclorados → DDT, DDD, dicofol, ethylan, methoxyclor.

Tipos de inseticidas

- No caso do DDT, e dos organoclorados em geral:
- a ação consiste em destruir o equilíbrio sódio ↔ potássio nos tecidos nervosos, → impedidos de transmitir os impulsos nervosos → insetos quanto em mamíferos.

Tipos de inseticidas

- **Organofosforados:** são todos os inseticidas que contêm fósforo (P). São derivados de ácidos com e são → menos tóxicos aos vertebrados que os organoclorados.
- Existem alguns → extremamente tóxicos, como o gás sarin → liberado metrô em Tóquio

Tipos de inseticidas

- Organofosforados: Atuam sobre o sistema nervoso, acarretando o acúmulo do neuromediador colinesterase → paralisia muscular.
- Modo de ação: contato e ingestão

Tipos de inseticidas

- Formula: P;O, S e N na sua composição
- Outros ex: organofosforados: malathion, dichlorvós, parathion, isofemphos, chlorpyrifós.

Tipos de inseticidas

- **Carbamatos:** derivados do ácido carbâmico.
- Atuam no sistema nervoso de insetos, → menos tóxico aos mamíferos.
- Modo de ação → contato e ingestão
- Ex: carbofuran, carbaryl, aldicarb.

Tipos de inseticidas

- **Piretróides:** piretro natural é retirado de plantas (várias espécies de crisântemos) e apresenta instabilidade à exposição à luz solar.
- Já são sintetizadas vários tipos de piretróides, como permethrin, tetramethrin, acrinathrin.

Tipos de inseticidas

- **Fumigantes:** são moléculas pequenas, voláteis a temperaturas superiores a 40°. C.
- São utilizados em casas de vegetação, silos com grãos estocados e para esterilização de material cirúrgico.

Tipos de inseticidas

- Metil bromide é o mais utilizado, mas ainda se tem quarantine, óxido de etileno, gás fosfina. Todos esses fumegantes têm efeito narcótico, podendo, em função da dose, acarretar a morte.

Pesticidas ideais

- São aqueles que controlam os invasores, seguindo a auto - degradação.
- Sem danos ao ambiente
- O uso de controle biológico para reduzir o efeito das pragas na produção.

Pesticidas

- Solo: base para a produção de 90% dos alimentos
- Brasil: 5º. Mercado consumidor de pesticidas do mundo, com 250 ingredientes ativos registrados no IBAMA. USA com 600 produtos.

Pesticidas

- Brasil: grande consumo em soja, citros, cana de açúcar, hortaliças (tomates e batata), arroz, algodão, cereais, café, milho e frutas.
- E a necessidade do controle de suas pragas.

Pesticidas ideais

- **Solo:** propriedades físicas e físico-químicas que atuam na degradação dos pesticidas, ao lado dos microrganismos:
- Mineral: areia, argila, silte.
- Poros: ar, água, gases

Pesticidas ideais

- **Matéria orgânica:** plantas e animais em decomposição: 2-5 anos para turn over
 - Compostos orgânicos disponíveis: aa, lipídios, açúcares: 25 anos para turn over
 - Húmus: recalcitrante: 250-2.500 anos para turn over
 - Recalcitrante: substância, natural ou não, apresentam resistência ou dificuldade na sua biodegradação. Alguns autores denominam essas substâncias de bioimune. Ex. organoclorados

Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- **Pressão de vapor:** os herbicidas tendem, a qualquer temperatura, de passar da fase líquida para a fase de vapor: vaporização ou volatilização ou evaporação.

Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- As moléculas mais voláteis persistem menos no local da aplicação, → ser carregadas pelos ventos e depositadas por chuvas em outros locais.

Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- **Solubilidade em água:** quantidade de herbicida que se dissolve em água. Concentração (2x) → duas fases: fase líquida e fase sólida ou líquida do herbicida não dissolvido (saturação).
- Os ↑ solúveis → mais biodegradáveis (ou degradadas por fotólise, oxidação, hidrólise).

Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- **Reatividade:** capacidade do herbicida reagir quimicamente com moléculas do ambiente.
- Mudança na relação entre os átomos → mudam sua configuração e podem acarretar perda de sua toxicidade.
- Herbicidas com radicais PO_3 , AsO_3 altamente reativas; moléculas com radicais NO_2 , moderadamente reativas

Propriedades físico-químicas dos pesticidas

- **Persistência:** tempo que demora na sua degradação → medida em meia vida (tempo que demora na que metade da quantidade seja degradada).
- A degradação pode ser por oxidação, fotólise, hidrólise.
- Os processos bióticos são co-metabolismo e biodegradação.

Propriedades físico-químicas do ambiente

- **Fração mineral:** composta por areia, argila e silte; principalmente argilas com cargas negativas adsorvem pesticidas (carga +).
- dependendo do pH do solo, herbicidas com carga – também podem ser adsorvidos

Propriedades físico-químicas do ambiente

- **Matéria orgânica:** aa, lipídeos, açúcares, até substâncias húmicas: pesticidas → podem sofrer adsorção, em função do pH, umidade, temperatura ambiente

Propriedades físico-químicas do ambiente

- **Óxidos e hidróxidos metálicos:** Si, Al, Fe , capazes de reagir com radicais dos pesticidas

Propriedades físico-químicas do ambiente

- **pH:** pesticidas exigem faixas de pH adequadas;
- variação os desestabiliza → como alterações do pH acarreta mudanças nas propriedades dos solo

Propriedades físico-químicas do ambiente

- **CTC (capacidade de troca catiônica):** quantidade de sítios trocáveis de uma superfície que pode adsorver e liberar cátions (eq-mg/100g)

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Retenção:** capacidade de o ambiente “reter” a molécula de pesticida → impedindo-a de se mover no solo, ou de se volatilizar.
- **Biodisponibilidade e bioacumulação** de contaminantes tanto orgânicos quanto inorgânicos → tem função complexa nos diversos compartimentos do ecossistema tanto aquático quanto terrestre.
- São necessários estudos ecotoxicológicos para a dimensionamento do risco, e da concentração do pesticida que está sendo incorporado a matéria orgânica, via alimentação e via pele ou guelras no caso de peixes.
- **E os níveis de letalidade para cada grupo.**

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Absorção:** quando a molécula de pesticida penetra nas partículas de solo ou mesmo em um organismo vivo, → metabolizados ou → podem permanecer intacto no citoplasma.
- É nessa situação → alimentos são contaminados e que permite.
- Ou a sua acumulação na cadeia alimentar (biomagnificação).

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Precipitação:** comum em pesticidas com baixa solubilidade em água:
- ele simplesmente se deposita no sistema.
- Podendo ser carregado para outros lugares.

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Lixiviação:** movimentação do pesticida ao longo do perfil do solo, em direção ao lençol freático.
- A lixiviação é → controlada pelo teor de MO, além de teores de argila, CTC, nitrogênio.

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Runn off (percolamento superficial) :** movimento do pesticida ao longo da superfície do solo em declive, → com a água da chuva ou o vento → as águas dos rios, lagos, planícies

Problema dos pesticidas é a bioacumulação e a biomagnificação

- **Bioacumulação ou bioconcentração**
 - capacidade dos pesticidas se depositarem no organismo → nos tecidos gordurosos, → animais: peixes,.. mamíferos → como homem

Problema dos pesticidas é a bioacumulação e a biomagnificação

- **Biomagnificação (amplificação biológica):** possibilidade → quantidades de pesticidas, → da cadeia alimentar, se acumularem → nos elos superiores, pelo processo de bioacumulação.
- Tecidos nervosos e fígado são os alvos da concentração de pesticidas.

Problema dos pesticidas é a bioacumulação e a biomagnificação




Valores de DDT e a amplificação biológica

Organismo	Concentração (ppm)
Água	0,00005
Plâncton	0,04
Peixe prateado	0,23
--	---
Andorinha	3,91
Pato	22,8

Problema dos pesticidas é a bioacumulação e a biomagnificação

- Os Pesticidas são classificados de acordo com sua toxicidade, como se segue → a Anvisa ou na dosagem toxicológica segundo a Fundacentro.

Classes de toxicidade dos pesticidas

Classes	Toxicidade	Alerta no rótulo
I	Extremamente tóxico	Perigo Veneno 
II	Altamente tóxico	Atenção Veneno 
III	Medianamente tóxico	Cuidado Veneno 
IV	Pouco/muito pouco tóxico	Cuidado

Classes de toxicidade dos pesticidas

GRUPOS	DL50	DOSE MORTAL(*)
Extremamente tóxicos	£ 5mg/kg	1 pitada - algumas gotas
Altamente tóxicos	5-50	algumas gotas -1 colher de chá
Medianamente tóxicos		1 colher de chá - 2 colheres de sopa
Pouco tóxicos	50-500	2 colheres de sopa- 1 copo
Muito pouco tóxicos	500-5000	1 copo - litro
	5000 ou +	

DL50 = Dose necessária para matar metade das cobaias testadas.

(*) Dose capaz de matar uma pessoa adulta.

Fonte: www.geofiscal.eng.br/

Problema dos pesticidas é a bioacumulação e a biomagnificação

- Os pesticidas podem acarretar no homem e animais diferentes tipos de problemas: → as intoxicações agudas (fígado, rins, baço)
→ carcinogênese → problemas mais comuns no tecido hematopoiético (sangue; leucemias).

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Transformação:** quando ocorrem mudanças na estrutura molecular do pesticida.
- É, portanto uma forma de degradação→ mediada pela luz, pela temperatura, reações químicas (hidrólise, oxidação, descarboxilação) ou outros agentes.

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- **Biodegradação:** degradação biológica de um composto químico orgânico em outra forma.
- Pode → alteração em um átomo da molécula, ou até → em água e CO₂.

Processos de interações entre pesticidas e o ambiente

- Biodegradação ideal: mineralização = água, CO₂, compostos orgânicos e inorgânicos iguais aos existentes na natureza → não tóxicos

MICRORGANISMOS = CHAVE PARA A BIODEGRADAÇÃO

- Os microrganismos dependem ou são influenciados:
 - da temperatura, pH, umidade, vento, luz solar, teor de MO, O₂ disponível, flora, fauna e microbiota.

MICRORGANISMOS = CHAVE PARA A BIODEGRADAÇÃO

- Maiorias dos herbicidas degradam no solo → a sua segunda aplicação do → é mais rápida do que a primeira a terceira → mais rápida ainda.
- Estrutura molecular do herbicida → importante para as rotas de degradação.

MICRORGANISMOS = CHAVE PARA A BIODEGRADAÇÃO

- Concentração do pesticida no solo também importante:
 - baixas concentrações → biodegradação mais fácil;
 - altas concentrações → podem se tornar persistentes.
- Cálculo da atividade microbiana com o blaqueamento do solo e estimativa da u.f.c.(unidade formadora de colônias)

MICRORGANISMOS = CHAVE PARA A BIODEGRADAÇÃO

- Microrganismos mais abundantes nas camadas superficiais do solo (10cm), embora os herbicidas possam atingir maiores profundidades no solo.

MICRORGANISMOS = CHAVE PARA A BIODEGRADAÇÃO

- **Co-metabolismo** → adição de MO acelera a degradação, → M.O serve também como nutrientes.
- Forma de acelerar degradação de pesticidas → acréscimo de folhas secas = MO → aumenta significativamente o número de microrganismos → pode se adicionar nutrientes minerais (N, P, K, S, Mo, Zn, Co, Fe, etc).
- Fato avaliado pelas u.f.c.

Microrganismos degradadores de pesticidas

Tipo de organismo	Espécie de organismo	Tipo de pesticida
Bactérias	<i>Rhodococcus</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Flavibacterium</i>	Carbamotiotatos
Bactérias	<i>Pseudomonas</i> sp. (10.000ppm nas células)	diflubenzuron
Fungos	Vários	DDT, dieldrin, aldrin heptacloro
Fungos	<i>Fusarium</i> spp., <i>Rhizoctonia solani</i>	Aldicarbe

Biorremediação

- Uma das alternativas para se remediar solos contaminados com diferentes rejeitos, inclusive pesticidas, é a utilização de biopilhas.

Biorremediação

- **O que são Biopilhas?**
- A tecnologia de Biopilhas envolve a construção de células ou pilhas de solo contaminado de forma a estimular a atividade microbiana aeróbica dentro da pilha através de uma aeração muito eficiente.
- A atividade microbiana → aumentada pela adição de umidade e nutrientes como nitrogênio e fósforo.
- As bactérias degradam os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo, reduzindo → concentrações

Biopilha



Podendo chegar a 3m de altura, as pilhas são recobertas com lona plástica para proteger o sistema das intempéries, evitar perda de água e lixiviação.

São recobertas com lona plástica para proteger o sistema das intempéries → perda de água e lixiviação.

Biopilha

Vantagens	Desvantagens
Construção e manutenção simples	Pode não ser efetiva para altas concentrações de contaminantes (> 50.000 ppm Hidrocarbonetos Totais de Petróleo TPH)
Tempo de tratamento relativamente baixo: 3 semanas a 6 meses para HC leves	Metais pesados em concentrações superiores a 2.500 ppm inibem o crescimento microbiano
Custo extremamente baixo quando comparado às técnicas convencionais	Constituintes muito voláteis tendem a evaporar ao invés de serem biodegradados
Efetiva para contaminantes com baixa taxa de biodegradação	Geração de vapor durante aeração pode requerer tratamento antes do descarte para a atmosfera

Tem outras vantagens
www.blueintambiental.com.br