

CORRESPONDE AL ANEXO I DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO I

DEPARTAMENTO DE: QUÍMICA.

ASIGNATURA: PLAGUICIDAS

CARRERA Y PLAN: LICENCIATURA EN QUIMICA (1997)

CURSO: 5to AÑO

REGIMEN: CUATRIMESTRAL

CARGA HORARIA:

- **Teóricos:** 4 hs. semanales
- **Prácticos:** 4 hs. semanales

CICLO LECTIVO: 2002

EQUIPO DOCENTE DE LA CATEDRA:

- Raúl ALZOGARAY (Prof. Adjunto, D.S.)
- Laura WISNER (Ayte de 1ra, D.S. interina)

OBJETIVOS DE LA MATERIA

Objetivos generales

Que los alumnos conozcan y comprendan

- los aspectos fundamentales de la Química y la Toxicología de los Plaguicidas

Objetivos específicos

De conocimiento

Que los alumnos conozcan

- la diversidad de métodos usados para el control de plagas y sus principales características
- los eventos que rigen la interacción entre los plaguicidas, los seres vivos y el ambiente

De habilidades intelectuales

Que los alumnos puedan

- interpretar resultados obtenidos con distintas metodologías concernientes al estudio multidisciplinario de la Química y la Toxicología de los Plaguicidas
- diseñar experimentos para poner a prueba hipótesis relacionadas con el tema

CORRESPONDE AL ANEXO I DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

De actitud

Que los alumnos reconozcan y valoren

- que para maximizar la eficiencia y minimizar el impacto ambiental del uso de plaguicidas es necesario conocer a fondo la Biología de las plagas, las propiedades de los plaguicidas y la interacción entre ambos.

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO II

ASIGNATURA: Plaguicidas

CICLO LECTIVO: 2002

PROGRAMA ANALÍTICO

Primera parte: Introducción

Tema 1. Las plagas

Concepto de Plaga. Concepto de Recurso Humano. Clasificación y origen de las plagas. Organismos que compiten con o se alimentan de recursos humanos. Organismos que afectan la salud y el bienestar humanos. Densidad poblacional y punto de equilibrio. Factores naturales que controlan la densidad de las poblaciones. Factores dependientes (físicos y biológicos) y no dependientes (recíprocos y no recíprocos) de la densidad. Umbral Económico y Nivel de Daño Económico. Agroecosistemas. Concepto de Control de Plagas. Efectos de la acción del hombre sobre las plagas.

Tema 2. Los plaguicidas

Concepto de plaguicida. Clasificación. Desinfectantes, reguladores del crecimiento, defoliantes, desecantes, repelentes, atractantes, feromonas, quimioesterilizantes. Historia, clasificación y estructura química de insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas, rodenticidas y molusquicidas. Características generales de insecticidas de primera (minerales y vegetales), segunda (clorados, fosforados, carbamatos y piretroides), tercera (reguladores del crecimiento) y cuarta (modificadores del comportamiento) generación. Insecticidas de origen microbiano. Características generales de herbicidas fenoxiácidos; carbámicos; ureicos; amídicos, anilínicos, uracílicos, fosforados, triazínicos, nitroderivados, heterocíclicos, ácidos orgánicos y derivados, arsenicales, e inorgánicos. Características generales de fungicidas, nematocidas, rodenticidas y molusquicidas representativos.

Tema 3. Los formulados

Concepto de formulado. Objetivo de la formulación. Componentes. Clasificación. Formulaciones sólidas: polvos espolvoreables, solubles y mojables, gránulos. Formulaciones líquidas: líquidos solubles en agua, concentrados emulsionables y

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

suspensiones fluyentes. Propiedades de los formulados. Coadyuvantes. Tensioactivos: propiedades y forma en que actúan. Acidificadores, protectores de UV, estabilizantes, humectantes, agentes de suspensión, adherentes, tamponadores de pH, antiespumantes, agentes de penetración, agentes de fluidez, sinergistas. Formulaciones profesionales y no profesionales. Formulaciones para liberación controlada y exigencias específicas: microencapsulados; material impregnado; pinturas; cebos; fumigantes y fumígenos; espirales; tabletas; líquidos y geles termoevaporables; aerosoles; concentrados para aplicación a bajo y ultrabajo volumen.

Tema 4. Toxicología de plaguicidas: generalidades

Concepto de Toxicología. Agentes tóxicos. Intoxicación. Tóxico y toxina. Detoxicación. Dosis y concentración. Efecto y respuesta. Exposición y riesgo. Sitio y modo de acción. Toxicidad: clasificación y categorías. Interacción entre los agentes tóxicos y los seres vivos. Tolerancia. Interacción entre agentes tóxicos: aditividad, antagonismo, potenciación, sinergismo. Isobogramas. Toxicocinética y Toxicodinámica. Receptores. Agonismo y antagonismo. Lesiones primarias y secundarias. Efectos primarios y secundarios. El bioensayo de plaguicidas: diseño experimental. El material biológico. Manipulación del material biológico. Aplicación de los plaguicidas. Tratamientos individuales y colectivos. Relación dosis-respuesta. Efectos evaluables: mortalidad y efectos subletales. Análisis de los resultados. El método Probit. Dosis, Concentración y Tiempo Letales 50%. Dosis, Concentración y Tiempo Efectivos 50%. Intervalos de Confianza del 95%. Factores de afectan la toxicidad: biológicos, ambientales, operacionales, químicos.

Segunda parte: Toxicología de insectos

Tema 5. La interacción insecto-insecticida

Toxicocinética y Toxicodinámica de los insecticidas en los insectos. La cutícula de los insectos y la penetración de los insecticidas. Método de lavado externo para cuantificar la penetración. Factores que afectan la penetración: químicos, biológicos y operacionales. Distribución y acumulación de insecticidas en el organismo. Metabolismo de insecticidas. Fases del metabolismo. Oxidasas microsomales de función mixta: componentes del sistema P450, mecanismo de oxidación, reacciones que catalizan, inducción. Metabolismo extramicrosomal. Hidrolasas: clasificación y reacciones que catalizan. Conjugación enzimática: clasificación de las transferasas; agentes conjugantes. Sinergistas que inhiben la actividad de enzimas detoxicantes. Métodos para medir la actividad de enzimas detoxicantes (Gomori, Ellman, Habig). Excreción. El sistema nervioso de los insectos y la acción insecticida. Naturaleza de la Interacción de los insecticidas con sitios de acción

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

primarios: acetilcolinesterasa, canales de cloruro asociados a receptores gabaérgicos, canales de sodio dependientes de voltaje, receptor de la acetilcolina, componentes de la cadena respiratoria de transporte de electrones. Sitio de acción de insecticidas experimentales. Interacciones con sitios de acción secundarios. Efectos subletales. Causa de la muerte.

Tema 6. Reguladores del crecimiento

Control hormonal de la metamorfosis de los insectos. Hormonas cerebral, de la muda y juvenil. Modo de acción y efectos de los reguladores del crecimiento: inhibidores del proceso de muda, precocenos y juvenoides.

Tema 7. Modificadores del comportamiento

Modo de acción y efectos de los modificadores del comportamiento: atractantes y repelentes, estimulantes e inhibidores de la locomoción, estimulantes e inhibidores del apareamiento, la alimentación y la oviposición. Semioquímicos: feromonas y aleloquímicos.

Tema 8. Insecticidas de origen bacteriano

Modo de acción y efectos de las toxinas de *Bacillus* sp.y las avermectinas.

Tercera parte: Toxicología de plantas

Tema 9. La interacción planta-herbicida

Toxicocinética y Toxicodinámica de los herbicidas en las plantas. La cutícula y la pared celular de las plantas y la penetración de los herbicidas. Sistemas de membrana cuticular y matriz de polímeros para estudiar la penetración. Factores que afectan la penetración: químicos, biológicos y operacionales. Translocación a corta y larga distancia. Vías simplástica y apoplástica. Carga del floema (modelo de la trampa iónica). Metabolismo de herbicidas. Fases del metabolismo. Oxidasas microsomales de función mixta: reacciones que catalizan. Hidrolasas: clasificación y reacciones que catalizan. Conjugación enzimática: clasificación de transferasas. Agentes conjugantes. Conjugaciones reversibles. Secuestro de metabolitos. Sinergistas que inhiben la actividad de enzimas detoxicantes. Naturaleza de la interacción de los herbicidas con sitios de acción primarios: componentes de los sistemas de transporte de electrones fotosintético y respiratorio, y de la fotofosforilación oxidativa; componentes de los microtúbulos; enzimas de los caminos de síntesis de aminoácidos, carotenoides, lípidos, ácido fólico y celulosa. Sitios de acción de herbicidas experimentales. Interacciones con sitios de acción secundarios. Efectos subletales. Causa de la muerte.

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

Cuarta parte: Toxicología de hongos, nematodos, moluscos y roedores

Tema 10. Modo y sitio de acción de fungicidas, nematicidas, molusquicidas y rodenticidas representativos.

Quinta parte: Química de plaguicidas

Tema 11. Reacciones químicas no enzimáticas

Hidrólisis alcalina. Isomerización tiono - tiol. Descomposiciones térmica y lumínica. Impurezas.

Tema 12. Química analítica

Cromatografías Gaseosa y Líquida de Alta Presión. Columnas: tipos y principios de separación. Detectores: tipos y principios de funcionamiento. Eficiencia y resolución. Uso de estándares internos. Preparación de muestras de formulados, suelos, aguas y alimentos. Análisis cuantitativo y cualitativo. Separación de isómeros ópticos y geométricos.

Tema 13. Aspectos físico-químicos de la acción plaguicida

Parámetros físico-químicos. Constantes de Hammett (σ), de efectos polares y estéricos (σ^*), y de partición aceite-agua (π). Correlación estructura-actividad. Correlaciones múltiples.

Tema 14. Química computacional

Programas de modelado molecular. Métodos empíricos, semiempíricos y *ab initio*. Tipos de cálculo: optimización de geometría, punto único, dinámica molecular, simulación de espectros de absorción. Obtención de parámetros moleculares: estructura, polaridad, reactividad. Análisis de la correlación estructura-actividad.

Sexta parte: Ecotoxicología de plaguicidas

Tema 15. Ecotoxicología

Concepto de Ecotoxicología. Efectos no deseados de los plaguicidas. Los plaguicidas como contaminantes. Toxicidad en organismos no blanco. Bioconcentración y bioacumulación. Comportamiento en suelo, agua y aire. Destino ambiental. Catástrofes relacionadas con plaguicidas. Efectos sobre la salud humana. Tratamiento de las

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

intoxicaciones. Uso racional de plaguicidas. Medidas de seguridad. Minimización de los efectos no deseados. Estudios de estructura-actividad y Ecotoxicología.

Tema 16. Resistencia a plaguicidas

Concepto de resistencia. Evolución. Biología molecular de la resistencia. Cambios en los patrones de expresión génica, cambios en las secuencias codificantes, amplificación génica. Mecanismos de resistencia: penetración reducida, metabolismo y excreción aumentados, sitio de acción alterado, cambios en el comportamiento. Monitoreo. Grado de resistencia. Dosis discriminante. Resistencia cruzada. Resistencia con correlación negativa. Métodos para estudiar los mecanismos de resistencia: ensayos biológicos, genética clásica, penetración cuticular, ensayos enzimáticos, estudios metabólicos, electrofisiología. Consecuencias económicas y sanitarias de la resistencia. Manejo de la resistencia.

Séptima parte: El enfoque racional del control de plagas

Tema 17. Selectividad y diseño racional de plaguicidas

Concepto de selectividad. Coeficiente de selectividad para vertebrados. Bases fisiológicas de la selectividad. Metabolismo diferencial y selectividad. Activación metabólica. Grupos selectóforos y factores de demora. Sitios de acción diferenciales y selectividad. Diseño racional de plaguicidas. Proplaguicidas.

Tema 18. Manejo integrado de plagas

Cadenas y redes tróficas. Relaciones interespecíficas. Comensalismo, mutualismo, parasitismo y competencia. Control biológico natural. Control biológico manejado por el hombre. Uso de predadores y parásitos. Uso de patógenos: hongos, bacterias, virus, protozoos y nematodos. Agentes de control biológico genéticamente modificados. Control de plagas mediante métodos culturales, mecánicos y de interferencia. Plantas transgénicas. Búsqueda, evaluación toxicológica e identificación de plaguicidas de origen natural. Manejo integrado de plagas.

Tema 19. Aspectos legales del uso de plaguicidas

Descubrimiento y desarrollo de plaguicidas. Requerimientos de los plaguicidas modernos. Los plaguicidas y el comercio internacional. Legislación nacional e internacional. Requisitos para la evaluación y el registro. Pruebas de toxicidad animal descriptiva. Evaluación, manejo y predicción de riesgos. Nivel de Menor Efecto Observado, Nivel sin Efecto Observado, Ingesta Diaria Admisible, Dosis de Referencia. Factores de Seguridad. Registro de plaguicidas en Argentina.

CORRESPONDE AL ANEXO II DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

Tema 20. Investigación y Desarrollo de plaguicidas

Investigación y Desarrollo de plaguicidas en países desarrollados y en desarrollo. Rol de Químicos y Biólogos en el control de plagas en países desarrollados y en desarrollo.

CORRESPONDE AL ANEXO III DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO III

ASIGNATURA: Plaguicidas

CICLO LECTIVO: 2002

BIBLIOGRAFÍA

LIBROS Y ARTICULOS

- Barberá, C. 1989. Pesticidas agrícolas. Omega, Barcelona.
- Brooks, G. T. 1983. Chlorinated insecticides (2 vol). CRC, Boca Raton.
- Brown, T.M. (De.). 1996. Molecular genetics and evolution of pesticide resistance. American Chemical Society, Symposium series 645. Washington.
- Busvine, J. R. 1971. A critical review of the techniques for testing insecticides. Commonwealth Agricultural Bureau, London.
- Cole, D. J. 1994. Detoxification and activation of agrochemicals. Pestic. Sci. 42: 209-222.
- Dent, D. 1991. Insect pest management. Cab, Wallingford.
- Draber, W.; and Fujita, T. 1992. Rational approaches to structure, activity, and ecotoxicology of agrochemicals. CRC, Boca Raton.
- Duke, S.O. 1990. Overview of herbicide mechanisms of action. Environ. Health Pers. 87: 263-271.
- Duke, S. O. 1987. Weed physiology (vol. II: Herbicide physiology). CRC, Boca Ratón.
- Eto, M. 1974. Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry. CRC, Boca Raton.
- Farm Chemical Handbook. 1991. Meister, Willoughby.
- Flint, M. L.; and van den Bosch, R. 1983. Introduction to integrated pest management. Plenum, New York.
- Foy, C. L. (Ed.). 1992. Adjuvants for agrochemicals. CRC, Boca Raton.
- Hoffman, D. J.; Rattner, B. A.; Allen Burton, Jr., G.; and Cairns, Jr., J. 1995. Handbook of Ecotoxicology. Lewis, Boca Raton.
- Holt, J. S.; Powles S. B., and Holtum, J. A. M.. 1993. Mechanisms and agronomic aspects of herbicide resistance. Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol.Biol. 44: 203-229.
- Hutson, D. H.; and Roberts, T. R. (Eds.). Several years. Progress in Pesticide Biochemistry. Vol. 1 - 7. Wiley & Sons, Chichester.
- Kerkut, G. A.; and Gilbert, L. I. (Eds.). 1985. Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology (vol. 12), Pergamon, Oxford.

CORRESPONDE AL ANEXO III DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

- Kuhr, R. J.; and Dorough, H. W. 1977. Carbamate insecticides: chemistry, biochemistry and toxicology. CRC Press, Cleveland.
- Leroux, P. 1996. Recent developments in the mode of action of fungicides. *Pestic. Sci.* 47: 191-198.
- Naumann, K. 1990. Synthetic pyrethroids insecticides: structures and properties. In: W. S. Bowers, W. Ebing, D. Martin and R. Wegler (Eds.), *Chemistry of plant protection*, vol. 4. Springer Verlag, Berlín.
- Otto, D.; and Weber, B.. 1992. *Insecticides: mechanisms of action and resistance*. Intercept, Andover.
- Robertson, J. R.; and Preisler, H. K. 1992. *Pesticide bioassays with arthropods*. CRC, Boca Raton.
- Roush, R. T.; and Tabashnik, B. E. (Eds.). 1990. *Pesticide Resistance in arthropods*. Chapman & Hall, New York.
- Salisbury, F. B.; and Ross, C. W. 1994. *Fisiología vegetal*. Grupo Editorial Panamericano, México.
- Tadros, T. F. 1995. *Surfactants in agrochemicals*. Dekker. New York.
- Wallace Hayes, A. (Ed.). 1989. *Principles and methods of Toxicology*. Raven, New York.
- Wigglesworth, V. B. 1972. *The principles of insect physiology*. Chapman and Hall, London.
- Zakrzewski, S. F. 1991. *Principles of Environmental Toxicology*. ACS, Washington.
- Zweig, G (Ed.). 1972. *Analytical methods for pesticides and plant growth regulators*, vol. VI: Gas chromatographic analysis. Academic Press, New York.
- Zweig, G (Ed.). 1973. *Analytical methods for pesticides and plant growth regulators*, vol. VII: Thin-layer and liquid chromatography. Academic Press, New York.
- Zweig, G (Ed.). 1972. *Analytical methods for pesticides and plant growth regulators*, vol. XIII: Synthetic pyrethroids and other pesticides. Academic Press, New York.

REVISTAS

- *Journal of Economic Entomology*, Entomological Society of America, Lanham.
- *Pesticide Biochemistry and Physiology*, Academic Press, Orlando.
- *Pesticide Outlook*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- *Pesticide Science*, Wiley, Chichester.

CORRESPONDE AL ANEXO IV DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO IV

ASIGNATURA: Plaguicidas

CICLO LECTIVO: 2002

PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS

TRABAJOS PRACTICOS

Práctico 1: Evaluación de las propiedades de formulados por métodos IRAM

Práctico 2: Análisis cualitativo de plaguicidas por Cromatografía en Placa Delgada.

Práctico 3: Análisis cuali y cuantitativo de plaguicidas por Cromatografía gas-líquido

Práctico 4: Análisis cuali y cuantitativo de plaguicidas por Cromatografía Líquida de Alta Presión.

Práctico 5: Determinación espectrofotométrica del contenido de principio activo en formulados.

Práctico 6: Insectos: anatomía, fisiología, disección de sistema nervioso, y determinación de actividad acetilcolinesterasa.

Práctico 7: Determinación de la constante de inhibición bimolecular de plaguicidas que inhiben la acetilcolinesterasa.

Práctico 8: Ensayo biológico de insecticidas

Práctico 9: Evaluación de los efectos de sustancias que modifican el comportamiento de los insectos usando un analizador de imágenes

Práctico 10: Análisis matemático de la correlación entre estructura química y actividad biológica

Práctico 11: Programas de computación para Modelado Molecular

CORRESPONDE AL ANEXO V DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO V

ASIGNATURA: Plaguicidas

CICLO LECTIVO: 2002

ACTIVIDADES ESPECIALES QUE SE PREVEN

Se realizará un viaje de estudios a la Provincia de Buenos Aires Los alumnos visitarán la fábrica de plaguicidas Chemotecnica, ubicada en la localidad de Espegazzini, y el Centro de investigaciones de Plagas e Insecticidas (CITEFA/CONICET), de Villa Martelli. En este último lugar, recibirán clases teóricas y prácticas de temas pertenecientes al programa de la materia.

Debido a la actual situación económica y de acuerdo a lo acordado con las autoridades pertinentes, los gastos de viáticos correrán por cuenta de los alumnos y la Universidad proporcionará el vehículo para el viaje, el chofer y 80 litros de combustible.

CORRESPONDE AL ANEXO VI DE LA RESOLUCIÓN N°: 94/02

ANEXO VI

ASIGNATURA: Plaguicidas

CICLO LECTIVO: 2002

PROGRAMA DE EXAMEN

Es el mismo presentado en el ANEXO II