

PESTICIDAS E SEUS RESPECTIVOS RISCOS ASSOCIADOS À CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

SÉRGIO MARCOS SANCHES *
CARLOS HENRIQUE TOMICH DE PAULA DA SILVA **
SANDRO XAVIER DE CAMPOS ***
ENY MARIA VIEIRA ****

Efetuu-se revisão de literatura sobre os principais tipos de pesticidas, bem como suas toxicidades e riscos associados à contaminação da água e do meio ambiente. Os pesticidas podem ser bastante úteis na produção agrícola, especialmente quando o clima favorece o desenvolvimento de pragas. Contudo, o seu uso deve ser corretamente orientado por profissionais da área, respeitando-se a legislação vigente e a saúde da população. Para esses fins, as pesquisas na área de pesticidas vêm caminhando na direção da obtenção de compostos cada vez menos tóxicos para os seres vivos.

PALAVRAS-CHAVE: PESTICIDAS; ÁGUA-CONTAMINAÇÃO.

- * Licenciado em Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e Mestre em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo (USP).
- ** Bacharel em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Mestre pelo Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ) e Doutor em Físico-Química pelo IQSC, USP (e-mail: tomich@if.sc.usp.br).
- *** Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e Mestre em Química Analítica pelo IQSC, USP.
- **** Química pela Universidade de Alfenas (Unifenas), Mestre e Doutora em Química Analítica pelo IQSC, USP, Docente do IQSC, USP.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a demanda crescente de alimentos têm motivado o uso de grandes quantidades de pesticidas nas plantações (para prevenir ou combater pragas), visando assegurar maior produtividade (1). Muitos produtos são utilizados para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas e na pecuária. As primeiras substâncias utilizadas para combater pragas ou doenças foram o enxofre, a cal e alguns sais de arsênio.

Após a Segunda Guerra Mundial, o número de substâncias novas e o uso extensivo dessas na agricultura aumentaram enormemente. O BHC e o DDT surgiram como uns dos mais importantes produtos químicos, sendo aplicados em larga escala nas lavouras para combater insetos. Com o aumento do plantio de monoculturas e a destruição da diversidade ocorreu o aparecimento de várias pragas, as quais são combatidas pelo uso de pesticidas (2). A quantidade e a variedade de produtos aplicados na agricultura e na pecuária aumentaram verticalmente, tornando necessário o monitoramento de eventuais resíduos no ambiente e nos alimentos. Para tanto, têm sido desenvolvidos métodos analíticos com o intuito de avaliar os riscos de contaminação (3). O uso de tais compostos tem causado contaminação de sistemas aquáticos, sendo importante monitorar as águas subterrâneas, especialmente em áreas próximas a regiões agrícolas e locais que constituem fontes primárias de água potável.

Muitos programas de monitoramento são efetuados com dezenas de compostos, o que aumenta o tempo e o custo das análises, dificultando sua operação. Enfocar as classes de pesticidas mais empregadas e os compostos com riscos reais de contaminação (quantidades aplicadas, propriedades dos compostos, produção agrícola e condições climáticas) pode facilitar o monitoramento de áreas expostas aos pesticidas (4).

O objetivo deste trabalho foi efetuar revisão da literatura sobre os diferentes tipos de pesticidas e os riscos de contaminação, especialmente da água, associados ao seu uso.

2 CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS QUANTO À TOXICIDADE

Os pesticidas estão divididos em quatro classes toxicológicas (I = rótulo vermelho, II = rótulo amarelo, III = rótulo azul e IV = rótulo verde). A classe I abrange os compostos considerados altamente tóxicos para seres humanos; a II, os mediantemente tóxicos, a III, os pouco tóxicos e a IV, os compostos considerados praticamente não-tóxicos para seres humanos.

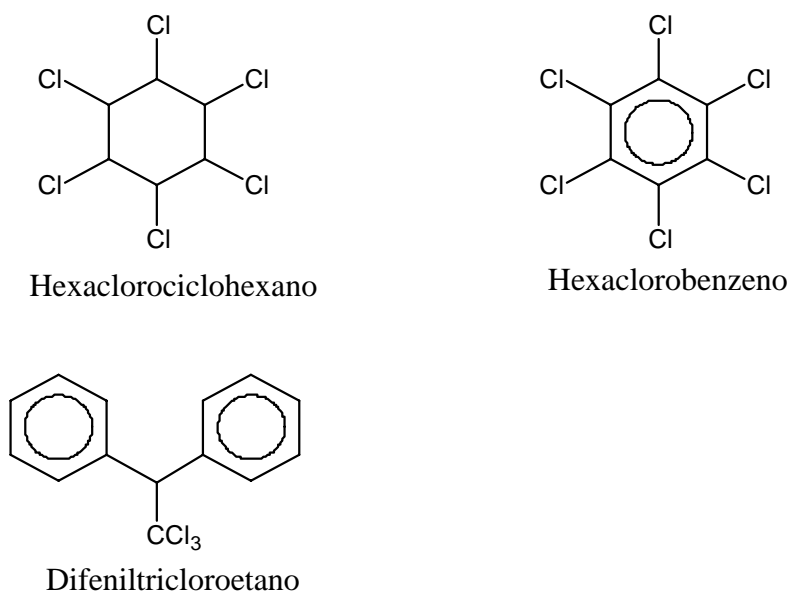
A classificação dos pesticidas constitui tema de controvérsia, pois várias denominações têm sido empregadas para designar sua ação (defensivos agrícolas, biocidas, pesticidas, praguicidas e agrotóxicos) (5). Pela legislação brasileira, tais compostos são denominados de “agrotóxicos” e classificados como inseticidas, fungicidas e herbicidas. A denominação pesticida é dada à substância ou à mistura de substâncias destinadas a prevenir a ação ou destruir direta e indiretamente insetos, ácaros, roedores, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais à lavoura (6).

Os pesticidas podem ser classificados quanto à finalidade (aficida, ovicida, larvicida, raticida, formicida, acaricida, inseticida, entre outros) e quanto ao modo de ação (ingestão, contato, microbiano e fumigante) sendo possível o enquadramento em mais de uma classe. Quanto à origem, a divisão envolve os compostos inorgânicos (compostos de mercúrio, bário, enxofre e cobre), os pesticidas de origem vegetal, bacteriana e fúngica (piretrinos, antibióticos e fitocidas), e os pesticidas orgânicos (7).

Os pesticidas orgânicos, que apresentam átomos de carbono em sua estrutura, constituem o maior grupo de produtos com alta atividade fisiológica. As principais classes desses compostos são os organoclorados (OC) e os organofosforados (OF). Os organoclorados apresentam em sua estrutura

átomos de carbono e cloro (7) e surgiram comercialmente na década de 40. Eram muito utilizados na agricultura e no combate a alguns vetores como, por exemplo, o mosquito da malária. Durante a Segunda Guerra Mundial era fato comum os soldados espalharem DDT pelo corpo para prevenir epidemias de Tifo, transmitido por piolhos. Os organoclorados causam danos ao meio ambiente e às pessoas devido à grande estabilidade física e química, persistindo no meio ambiente por longo tempo. São lipossolúveis, ou seja, podem se acumular na parte gordurosa de organismos vivos. Esses compostos são resistentes à hidrólise, entretanto sofrem reações fotoquímicas formando derivados com estabilidade e toxicidade similares ou até maiores do que as dos compostos de origem. Muitos organoclorados são proibidos (Figura 1), mas têm sido aplicados como inseticidas em várias culturas (7).

FIGURA 1 - PRINCIPAIS ESTRUTURAS DOS ORGANOCLORADOS



Fonte: CHAU e AFGHAN (8).

Os pesticidas organofosforados (OF) apresentam átomos de carbono e fósforo em sua estrutura, constituindo importante classe de inseticidas, geralmente derivados dos ácidos fosfórico e tiofosfórico. Oferecem como vantagem a fácil degradação. Entretanto, apresentam alta toxicidade e a inibição da enzima Colinesterase (com conseqüente acúmulo de acetilcolina nas fibras nervosas) como desvantagens. Assim, tais compostos impedem a transmissão de novos impulsos e geram vários danos ao organismo como convulsões, parada respiratória e coma (9).

Os carbamatos estão intimamente relacionados com os inseticidas organofosforados quanto ao desenvolvimento de resistência e ação biológica (inibem a colinesterase). As três classes mais comercializadas de N-metil carbamatos são os fenóis (sendo os mais utilizados o Carbaril, o Carbofuran e o Bufencarb), as oximas (com destaque para o Metomil), e os compostos hidroxiheterocíclicos (dos quais o Primecarb é o mais usado).

O Carbaril, além de inseticida, é utilizado como regulador de crescimento. É estável sob condições ácidas e levemente ácidas, hidroliza-se em meio alcalino a 1- naftol, o qual é estável à ação da luz e do calor. O Carbaril é usado no controle de insetos voadores e sugadores em mais de 120 tipos de plantações, incluindo vegetais, árvores frutíferas (também citrus), mangas, bananas, morangos, soja, batatas e plantas ornamentais, dentre outros (10). O Carbofuran, inseticida e nematocida, é empregado no controle de insetos que vivem no solo e que destroem folhas, de aranhas e nematóides

que atacam vegetais, plantas ornamentais, batatas, soja, cana-de-açúcar, arroz, café e outros (10). É estável em meio ácido e neutro, sendo instável em meio alcalino. Apresenta meia-vida no solo de 30 a 60 dias (10).

Os pesticidas clorofenoxiácidos constituem importante classe de herbicidas. Esses, normalmente apresentam longo tempo de atividade residual em solos e águas, persistindo por vários meses devido à sua baixa atividade microbiológica (11). Os herbicidas da classe dos ácidos fenólicos, com baixa persistência, permanecem no solo durante, aproximadamente, duas semanas após a aplicação. Os herbicidas dessa classe degradam-se facilmente em água, por ação da luz solar e de microorganismos. O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), membro dessa classe, é altamente seletivo, sistêmico e pós-emergente (12).

O composto mais conhecido do grupo das triazinas é o herbicida Atrazina, sendo utilizado em grandes quantidades como herbicida pré-emergente (13). A Atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-s-triazina) é uma base fraca com características polares. Sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica do anel heterocíclico, semelhante à do benzeno (13). Trata-se de herbicida pré-emergente, seletivo para o controle de ervas daninhas, utilizado principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. No meio ambiente sofre hidrólise, produzindo a 2-hidroxitriazina, sendo a dealquilação a principal reação de degradação biológica. Esse pesticida tem sido encontrado em águas subterrâneas, águas superficiais, chuvas e água de neblina (13). A Atrazina tem sido associada a diversos problemas ambientais (contaminação do solo e de águas subterrâneas), incluindo plantas que se tornaram tóxicas pela concentração absorvida. Em sistemas anaeróbios e meios aquosos ou não, a substituição do cloro por um grupo hidroxila precede a clivagem do anel e a total degradação do composto. Sua meia-vida no solo tem sido observada no intervalo entre 1,5 até 5 anos. A Atrazina tende a dissipar-se no meio ambiente, devido às suas características relativamente recalcitrantes, tendo sido encontradas concentrações no intervalo entre 0,02 a 0,54 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em águas de superfície e subterrâneas (6). É provavelmente o pesticida mais freqüentemente detectado em águas de abastecimento nos Estados Unidos da América e, por essa razão, passou a ser considerado importante indicador de contaminação (6).

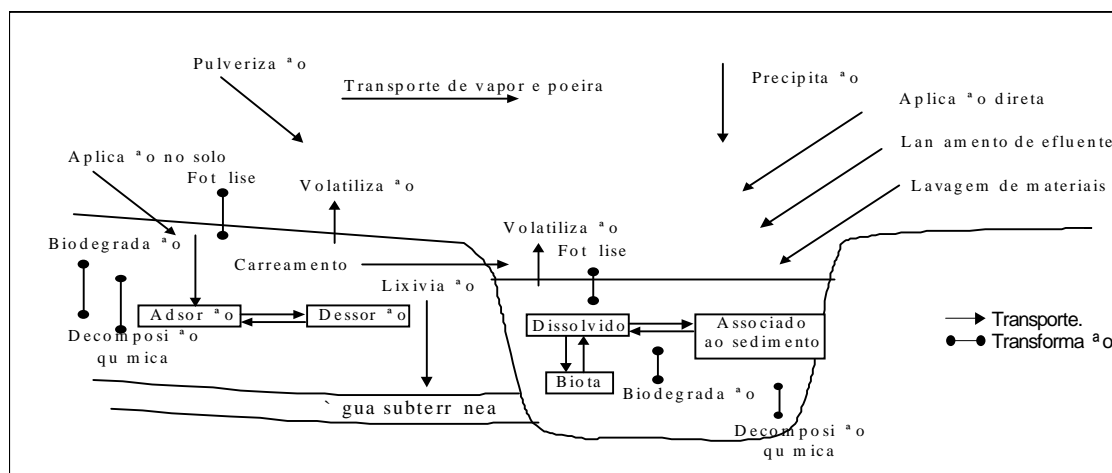
O Glifosato, pertencente à classe das glicinas, é considerado de baixa toxicidade (13) pela sua modalidade bioquímica de ação. Esse composto age mediante caminho metabólico nas plantas, similar ao existente em alguns microorganismos mais complexos, mas inexistente em animais. O Glifosato, no entanto, pode inibir a ação de determinadas enzimas nos animais. Quando injetado no abdômen de ratos causa diminuição da atividade de algumas delas (13).

A intensidade do uso de pesticidas (considerando os efeitos que causam ao ambiente e à saúde humana) requer o conhecimento de suas principais propriedades físicas e químicas para prever interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, quando dissolvidos em água ou associados aos sedimentos. A necessidade da avaliação do risco de contaminação deve-se ao considerável suprimento de água que a agricultura e a pecuária exigem, o que conduz ao desenvolvimento dessas atividades próximo a rios e lagos (14).

Os principais fenômenos envolvidos no comportamento dos pesticidas no meio ambiente (15) são apresentados na Figura 2.

Quando aplicados diretamente no solo, os pesticidas podem ser degradados por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos (Figura 2). Entretanto, as moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação) podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Essas moléculas podem ser adsorvidas nas partículas do solo, desorvidas a partir dessas mesmas partículas, sofrer lixiviação (lavagem do solo pela água da chuva) e atingir os lençóis subterrâneos ou, ainda, serem levadas para águas superficiais. Nos ambientes aquáticos, os pesticidas podem sofrer adsorção (ligar-se ao sedimento por interações químicas e físicas) ou desorção das partículas de sedimentos. Podem ser degradados por via química, biológica ou fotólise, além de serem volatilizados. No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação.

FIGURA 2 - PRINCIPAIS FENÔMENOS ENVOLVIDOS NO COMPORTAMENTO DOS PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE



Fonte: Adaptada de DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 1999.

Devido ao potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas avaliam-se, preliminarmente, as características físicas e químicas dos compostos aplicados, bem como as propriedades do solo. Tal análise pode sugerir a necessidade de monitoramento. Três procedimentos têm sido amplamente utilizados para essas avaliações: critérios de “*Screening*” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), medida do índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas e a aplicação do Método de Goss.

Os pesticidas citados são utilizados nas culturas de milho, sorgo e soja, bem como empregados no controle de pragas na pecuária. Na agricultura, os herbicidas são aplicados antes do plantio e novamente, quando necessário. Já os inseticidas são utilizados quando se observa a presença de larvas ou insetos ou, ainda, pela exigência da cultura (como, por exemplo, na lavoura de morango aplica-se o inseticida duas vezes ao meio-dia). Na pecuária são empregados acaricidas e inseticidas pelo método de aspersão, sempre que necessário.

3 CONCLUSÃO

O crescimento da demanda mundial de alimentos tem provocado aumento na utilização de pesticidas nas lavouras. Como consequência, surgiu o problema dos resíduos tóxicos que passam para os alimentos ou para o meio ambiente (especialmente a água) acarretando grande mortalidade de peixes e aves. As águas superficiais são contaminadas pela lavagem do solo por enxurradas e pela ação do vento que carrega o pesticida, ao passo que os lençóis freáticos podem ser contaminados com a percolação desses compostos.

A presença de resíduos de pesticidas em alimentos, em dosagem acima dos níveis internacionalmente aceitos, pode motivar a devolução dos mesmos ou inibir as relações de exportação/importação entre diferentes países. Os pesticidas podem ser bastante úteis na produção agrícola, especialmente quando o clima favorece o desenvolvimento de pragas. Contudo, o seu uso deve ser corretamente orientado por profissionais da área, respeitando-se a legislação vigente e a saúde da população. Para esses fins, as pesquisas na área de pesticidas vêm caminhando na direção da obtenção de compostos cada vez menos tóxicos para os seres vivos.

ABSTRACT

PESTICIDES AND RESPECTIVE RISKS ASSOCIATED TO WATER CONTAMINATION

Literature revision was made on the main pesticides types, as well as its toxicities and risks associated to the contamination of the water and of the environment. The pesticides can be quite useful in the agricultural production, especially when the climate favors the development of plagues. However, its use should be guided correctly by professionals of the area, being respected the effective legislation and the health of the population. For those ends, the researches in the pesticides area come towards the obtention of less toxic compounds for live beings.

KEY-WORDS: PESTICIDES; WATER CONTAMINATION.

REFERÊNCIAS

- 1 CALDAS, E.; SOUZA, L. C. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **R. Saúde Pública**, São Paulo, v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.
- 2 AMARANTE JR., O.P. de. **Avaliação do potencial de contaminação por herbicidas**: determinação do 2,4-D e do seu principal produto de degradação em solos de campos de cultivo de eucaliptos. São Luís, 2002. p. 12. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão.
- 3 BRITO, N. M.; AMARANTE JR., O.P. de; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C.R. dos; RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.11, p. 93-104, 2001.
- 4 FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A.; CONTRERAS, M.; TEÑUELA, G.; FERRER, I.; BARCELÓ, D. Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. **J. Chromatography A**, v. 823, n. 12, p. 3547-3557, 1998.
- 5 LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. **Química Nova**, v. 2, n.15, p. 161-165, 1992.
- 6 SANTISTEBAN, A. M. G. **Caracterização do ácido húmico extrído de vermicomposto e estudo de adsorção/dessorção deste e outras matrizes com o herbicida atrazina**. São Carlos, 1999. p. 13. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo.
- 7 CAVALHEIROS, D.F. **Ecotoxicologia de compostos organoclorados persistentes em um ecossistema eutrófico Represa de Barra Bonita (Médio Tietê - SP)**. São Carlos, 1993. p.198. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- 8 CHAU, A. S. Y.; AFGHAN, B. K. **Analysis of Pesticides in Water**. Boca Raton, CRC, v.1, 1977, p. 2-5.
- 9 MARONI, M.; COLOSIO, C.; FERIOLI, A.; FAIT, A. Organochlorine pesticides. **Toxicology**, v. 143, n. 1, p. 61-75, 2000.
- 10 RISSATO, S.R. **Determinação de resíduos de pesticidas em tabaco através de métodos analíticos de alta eficiência (SFE, HPLC, HRGC, CZE)**. São Carlos, SP, 1995. 164 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo.
- 11 SANCHEZ-BRUNETE, C.; GARCIA-VALCARCEL, A. I.; TADEO, J. L. Determination of residues of phenoxi acid herbicides in soil and cereals by gas chromatography-ion trap detection. **J. Chromatogr. A.**, v. 675, n. 1-2, p. 213-218, 1994.
- 12 TOMLIN, C. (Ed.). **The pesticide manual**: incorporating the agrochemicals handbook. 10th ed. Cambridge: British Crop Protection Council, the Royal Society of Chemistry, 1994. 1341 p.
- 13 AMARANTE JR., O. P. de; SANTOS, T.C.R. dos; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v.25, n. 3, p. 420-428, 2002.
- 14 CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físico-químicos da água. **Química Nova**, v.23, n. 5, p. 529-537, 2000.
- 15 DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, p.1-18. 1999.