

Box 4

POLUENTES ORGÂNICOS RECALCITRANTES OU PERSISTENTES

São compostos orgânicos de difícil degradação, hidrofóbicos, e bioacumulativos. Apresentam alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta.

Alguns desses compostos encontram-se no ambiente aquático em concentrações que não são perigosas ou tóxicas. No entanto em consequência do fenômeno da bioacumulação sua concentração no tecido dos organismos aquáticos pode ser relativamente alta caso não possuam mecanismos metabólicos que eliminem os compostos após sua ingestão. Nesta classe de compostos estão incluídos uma grande variedade de compostos orgânicos halogenados, agroquímicos (pesticidas), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas e furanos e os estrogênios ambientais.

Muitos agroquímicos como o DDT, Metoxicloro, Toxafeno, Dieldrin, Bifenilas policloradas - PCBs e outros compostos químicos sintéticos como as dioxinas e os ésteres do tipo ftalato foram encontrados em concentrações relativamente elevadas em tecidos de peixes e outros animais aquáticos, especialmente daqueles provenientes de rios e lagos localizados próximo a grandes centros industriais. A evidência dos efeitos tóxicos destas substâncias é causa de grande preocupação e a legislação tem estabelecido restrições no consumo de peixes provenientes de regiões poluídas. Estes compostos mimetizam a ação de hormônios afetando a saúde reprodutiva dos organismos superiores e são conhecidos como estrogênios ambientais

Pesticidas (agroquímicos)

Os pesticidas sintéticos constituem um problema, devido ao seu impacto sobre a saúde humana em virtude da ingestão de alimentos contaminados com esses produtos químicos

O uso mais antigo de pesticidas que se tem registro é a Queima do enxofre para fumigar

lares gregos cerca do ano 1000a.C. As substâncias para fumigação são pesticidas que penetram no inseto por inalação. No século 19 ainda se utiliza o enxofre incorporado em velas.

O gás cianeto de hidrogênio (HCN(g)) usado como substância para fumigação para conservar peças em museus data de 1877.

Fluoreto de sódio (NaF) e ácido bórico são utilizados para exterminar baratas e formigas .

Compostos de arsênio utilizados no controle de insetos datam da época dos romanos. Arsênio branco: usado na Idade Média até a Segunda Guerra. Os sais de arsenito (AsO_3^{-3}) ou arseniato (AsO_4^{-3}) - venenos estomacais, matando os insetos que os ingerem.

Pesticidas inorgânicos e organometálicos são bastante tóxicos para os seres humanos e outros mamíferos especialmente pela dosagem requerida para torná-los efetivos. O desenvolvimento de muitos pesticidas orgânicos ocorreu durante e após a 2ª Guerra mundial e estes passaram a substituir em grande proporção os inorgânicos. As indústrias químicas da América do Norte e da Europa ocidental produziram na década de 40 e 50 grande quantidade de pesticidas, especialmente de inseticidas, cujos ingredientes ativos são organoclorados.

Dentre os inseticidas organoclorados tradicionais destacamos o DDT, Aldrin, Dieldrin, Mirex, Hexaclorobenzeno (HCB), hexaclorociclohexano (HCH) etc. De modo geral são extremamente persistentes.

Como exemplo da persistência, destacamos o DDT e o hexaclorobenzeno que foram encontrados no ambiente em percentuais acima de 40% e 15%, respectivamente, após 15 anos de sua aplicação. Os organoclorados apresentam propriedades notáveis como:

- molécula estável contra a decomposição microbiológica ou degradação ambiental.
- baixa Pressão de vapor; baixa velocidade de evaporação
- pouco solúvel em água e muito solúvel em solvente orgânico e portanto no tecido adiposo.

Devido a essas características, os organoclorados, têm maior probabilidade de estarem ligados à superfície do material particulado orgânico em suspensão na água e nos sedimentos do que estar dissolvido na própria água. Com isso são lentamente liberados para a água e introduzidos nos organismos aquáticos como os peixes. Sua concentração nos peixe é em geral, milhares de vezes maior que a concentração presente na água originalmente potável, mas poluída, Figura 1. Devido ao efeito da bioconcentração e biomagnificação a concentração de organoclorados tem atingido níveis perigosos em muitas espécies. Como consequência a produção e o consumo de muitos organoclorados foram proibidos em número cada vez maior de países. Com isso verifica-se que a concentração de DDT no leite materno tem caído drasticamente, como apresentado na Figura 2.

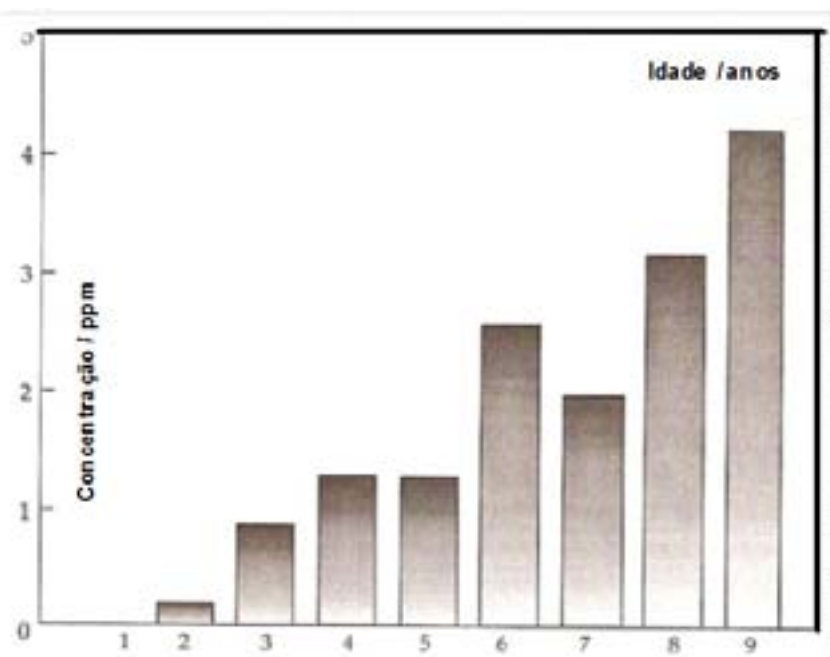


Figura 1: Concentração média de DDT com a Idade das trutas do Lago Ontário (CANADA, 1991).

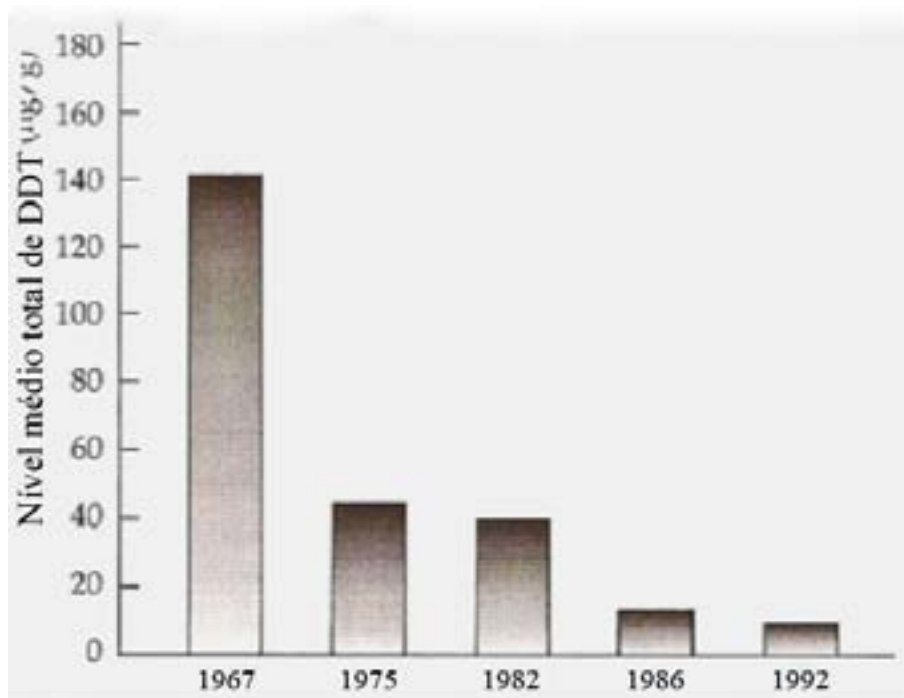


Figura 2: Níveis de DDT no leite materno de mulheres canadenses entre 1967 e 1992 (CANADA, 1996)

Destino dos organoclorados: os sistemas biológicos:

O excesso do pesticida, quando aplicado de forma incorreta, pode ser transportado para outras regiões, contaminando pastagens e principalmente os corpos d' água. Os pesticidas passam para o tecido adiposo de organismos aquáticos e de ruminantes entrando dessa forma na cadeia alimentar. Como a mobilidade do herbicida no ambiente depende da sua dessorção, fatores como quantidade de material orgânico, inorgânico, tipo de solo, pH, temperatura, saturação de íons, etc. são importantes na fixação dessas moléculas no solo.

Os peixes que vivem em águas poluídas quando em contato com substâncias não polares, como é o caso dos pesticidas em geral, tendem a acumular muito destes compostos. A gordura funciona, neste caso, como um solvente não polar que extrai a substância química da água.

Do ponto de vista experimental, é bastante difícil trabalhar com o tecido de organismos

aquáticos. Assim sendo, um solvente químico, como o 1-octanol, é utilizado com o propósito de mimetizar o comportamento químico do tecido animal sendo então a constante de participação (K_{ow}) dada por:

$$K_{ow} = [\text{solute em 1-octanol}] / [\text{solute em água}]$$

Os colchetes representam a concentração do soluto em mol/L ou em ppm (partes por milhão). Para facilitar a análise comparativa o valor de K_{ow} é colocado na forma logarítmica. Em geral quanto maior for o valor de K_{ow} , maior será a probabilidade de encontrar o soluto na fase orgânica e portanto, de migrar para o tecido adiposo dos organismos vivos, Tabela 1.

Pesticida	Solubilidade em água(ppm)	log K_{ow}
HCB	0,0062	5,5 - 6,2
DDT	0,0034	6,2
Toxafeno	3	5,3
Dieldrin	0,1	6,2
Mirex	0,20	6,9 - 7,5
Malation	145	2,9
Paration	24	3,8
Atrazina	35-70	2,2 - 2,7

Tabela1: Valores da solubilidade em água e do log K_{ow} para alguns pesticidas organoclorados

A bioconcentração pode elevar os níveis de substâncias potencialmente tóxicas em várias ordens de grandeza. Por esta razão, muitas vezes a água de um determinado local pode ser considerada própria para o consumo humano, enquanto o consumo de peixes e outros animais aquáticos podem ser bastante restritos.

Um valor de coeficiente de partição octanol/água $< 10_3$, corresponde à um fator de bioacumulação (FB) de 100, portanto, é considerado um produto que não bioacumula. Esses resulta-

dos foram determinados empiricamente e é considerado uma margem de segurança adequada. Segundo Guimarães, G. L. produtos químicos que são conhecidos por bioacumular-se significativamente tem $FB > 1000$, como o DDT cujo FB é ~ 100.000 , o Dieldrin ~ 50.000 , Hexaclorbenzeno 10.000 , cujos coeficientes de partição correspondem a valores maiores que 104.

Outros inseticidas organoclorados

Depois que o DDT foi banido, durante os anos 70, o inseticida que o substituiu em muitas aplicações agrícolas, como nas colheitas de soja e algodão foi o toxafeno.

Os pesticidas do tipo ciclodienos, como exemplo aldrin, dieldrin e mirex, chegaram ao mercado por volta de 1950. Todos estes pesticidas estão proibidos ou o uso foi rigorosamente restrito por motivos ambientais e de saúde humana.

A toxicidade aguda de uma substância é de interesse quando ocorre exposição acidental a produtos químicos puros. No âmbito da toxicologia ambiental a preocupação está na exposição crônica (a longo prazo) a doses baixas de um produto tóxico presente no ar, na água que bebemos ou nos alimentos que comemos. De modo geral qualquer efeito danoso ao organismo, decorrente dessas exposições contínuas são também de longa duração e, também, classificado como crônico.

Organofosforados e carbamatos:

Estes pesticidas representam um avanço em relação aos organoclorados pois são do tipo não persistente. Contudo apresentam efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os organoclorados.

A exposição aos organofosforados, por inalação, ingestão oral ou absorção pela pele, pode levar a problemas imediatos de saúde. O diclorvos é um organo fosforado relativamente volátil, usado como produto doméstico para fumigar, através da impregnação de papel mata mosca. O produto evapora-se lentamente, e seu vapor elimina as moscas do ambiente. É relativamen-

te tóxico para os mamíferos sendo sua LOD_{50} igual a 25mg/kg para ratos (LOD_{50} é a Dose Letal Oral que mata 50% da população).

O paration é um organofosforado muito tóxico ($LOD_{50} = 3\text{mg/kg}$ em ratos) é provavelmente responsável por mais mortes de trabalhadores agrícolas do que quaisquer outros pesticidas. Como não é específico para insetos, seu uso pode matar pássaros, abelhas e outros organismos que não constituem seu alvo.

O malation, introduzido em 1950, é um dos membros mais importantes da categoria, não é particularmente tóxico para os mamíferos ($LOD_{50} = 885\text{mg/kg}$ em ratos) sendo, entretanto, letal para muitos insetos e é usado em sprays domésticos antimoscas.

Os organofosforados são tóxicos para os insetos, pois inibem enzimas do seu sistema nervoso. O modo de ação dos carbamatos é similar ao dos organofosforados.. os carbamatos também possuem tempo de vida curto no ambiente porque reagem com a água, decompondo-se em produtos não tóxicos. Exemplos de carbamatos: carbofurano ($LOD_{50} = 8\text{mg/kg}$ em ratos), Carbaril ($LOD_{50} = 307\text{mg/kg}$ em ratos) e Aldicarb ($LOD_{50} = 0,9\text{mg/kg}$ em ratos) sendo este último o mais tóxico para os seres humanos.

Em resumo, organofosforados e carbamatos degradam mais rápido que os organoclorados, porém os efeitos tóxicos, quando na forma ativa, são mais agudos para os seres humanos e mamíferos que os organoclorados.

Inseticidas naturais

Um grupo de pesticidas naturais usado a séculos é o das piretrinas. Que podem ser obtidos de flores de certas espécies de crisântemos. Foram usadas na forma de flores secas e moídas, nos tempos napoleônicos para controlar piolhos corporais. Este pesticida natural é instável à luz solar. A permetrina, um inseticida sintetizado com base na piretrina é estável ao ar livre e

pode ser usado em aplicações agrícolas.

A rotenona, um produto extraído da raiz de determinadas espécies de feijão tem sido utilizada como inseticida em colheitas há 150 anos ; é também eficaz contra insetos e se decompõem pela ação da luz solar. Deve-se destacar que os inseticidas naturais, como as rotenonas e as piretrinas, têm aproximadamente a mesma toxicidade que alguns dos sintéticos, como o malation, por exemplo.

Herbicidas

São compostos químicos frequentemente empregados para matar ervas daninhas sem causar prejuízo à vegetação desejável.

Nas primeiras décadas do século 20 foram usados vários compostos inorgânicos para eliminar ervas daninha como o arseniato de sódio (Na_3AsO_3) que esteriliza a terra, clorato de sódio (NaClO_3) e CuSO_4 que desidratam as plantas e deixam o solo agriculturável.

Os herbicidas inorgânicos e organometálicos são muito persistentes no solo, tóxicos para mamíferos e não seletivos. Os herbicidas orgânicos são seletivos.

Herbicidas a base de triazinas.

O herbicida mais conhecido dessa classe é a atrazina. É utilizada para destruir ervas daninhas em lavoura de milho e soja. Em alta concentração é utilizada para matar todas as plantas vivas, por exemplo para criar áreas de estacionamento de veículos.

A atrazina, quando no solo sofre degradação por microorganismos. É moderadamente solúvel em água (30ppm) e com chuvas fortes ela é desorvida do solo e passa para a água que flui

através do solo. Embora sua persistência no solo é de apenas alguns meses, quando na água sua meia vida é da ordem de anos. Infelizmente não é removida da água potável por meio de tratamentos convencionais, a não ser que sejam utilizados filtros de carvão ativo. Kow é da ordem de 10^3 , sendo indicativo de baixo poder de bioconcentração. Estudos mostram correlação entre população de agricultores expostos a triazina com o aumento da incidência de câncer e defeitos congênitos nestas populações. A EPA (Environmental Protection Agency - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) inclui a atrazina como possível agente carcinógeno humano.

Inseticidas derivados do ácido a-cloroacético

As cloroacetamidas são ingredientes ativos de uma série de herbicidas comerciais e tem substituído as atrazinas nas culturas de soja e milho. Como são solúveis em água apresentam riscos ao lençol freático. Seus produtos de degradação foram encontrados em lençol freático situado sob campos de milho. O derivado da cloroacetamida presente na formulação do herbicida metolaclor degrada-se pela ação da luz solar e água.

Herbicidas do tipo fenóxi

São produtos que eliminam ervas daninhas e foram introduzidos após a segunda Guerra Mundial. Os representantes dessa classe de herbicidas são o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) que são empregados, respectivamente, para eliminar ervas daninhas de folhas largas em gramados e eliminar mato das margens de estradas.

2,4-D; 2,4,5-T; foram usados no Vietnã em dosagens superiores às máximas recomendadas na agricultura (agente laranja) e os efeitos foram catastróficos sobre a fauna, a flora e as popu-

lações. Foram pulverizados como desfoliantes nas florestas da Indochina durante a Guerra do Vietnam.

Amostras de 2,4,5-T mostraram efeitos teratogênicos como possível resultado de impureza de 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina que é mais tóxica que o íon cianeto, a estriquinina e o gás nervoso.

Dioxinas derivadas de herbicidas e preservantes de madeira

A dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD) é obtida como subproduto da síntese do 2,4,5-T. O agente laranja utilizado na Guerra do Vietnã continha níveis de dioxina da ordem de 10 ppm indicando que a reação para produzir o 2,4,5-T não foi cuidadosamente controlada.

As dioxinas são altamente estável e persistentes no ambiente e alta solubilidade em gordura, biconcentrando e passando para a cadeia alimentar no processo de biomagnificação.

Ocorrência das dioxinas: na carne de peixe e laticínios e um grande volume de dioxina encontra-se depositada no solo e sedimentos.

Clorofenóis

Triclorofenol e tetraclorofenol são usados como produtos de partida na produção de herbicidas e também empregados como preservantes de madeira e como fungicida para solo. Pentaclorofenol também é usado como herbicida, fungicida (preservativo de madeira e de sementes, controle de lesmas, etc) Se a madeira for queimada os clorofenóis eliminam HCl produzindo dioxinas cloradas as octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD).

A OCDD é a dioxina predominantemente encontrada na gordura humana e em muitas amostras ambientais.

Bifenilas policloradas

A bifenilas policloradas conhecidas como PCBs são organoclorados, que embora não sendo pesticidas se tornaram objeto de grande preocupação ambiental nas décadas de 80 e 90.

Propriedades dos PCBs;

- Insolúveis em água e solúveis em meios hidrofóbicos
- São líquidos quimicamente inertes e difíceis de queimar
- Têm baixa P_{vapor}
- Resistentes a decomposição por agentes químicos ou biológicos
- Excelentes isolantes elétricos

Por essas propriedades possuem múltiplos usos:

- Como agentes de troca de calor nos transformadores
- Nos capacitores, termostatos e sistemas hidráulicos
- Como plastificantes nos copos de café de poliestireno, sacos para comidas congeladas, plásticos para embrulhos de alimento.
- Como solvente sem coloração para a reciclagem de papel jornal
- Agentes de impermeabilização
- Usadas nas tintas de impressão, nos papéis carbonados
- Como ceras para moldes na fundição de metal

São os poluentes ambientais mais difundidos por todo o globo sendo encontrados até nos

ursos polares. A toxicidade depende da composição da mistura. O maior incidente de envenenamento humano ocorreu no Japão com óleo de cozinha contaminado acidentalmente.

Como sua solubilidade em água é muito pequena é provável que esteja adsorvido em material em suspensão. A pequena quantidade presente nas águas superficiais está sendo constantemente volatilizada e redepositada na superfície da terra ou da água após viajar pelo ar durante dias. Devido a elevada persistência e elevada solubilidade em gordura, os PCBs experimentam biomagnificação nas cadeias alimentares.

Contaminação dos pcbs por furanos

O aquecimento dos PCBs na presença de oxigênio pode resultar na produção de dibenzofuranos. A concentração de furano nos fluidos refrigerantes de PCBs em uso é maior que nos materiais virgens, presumivelmente devido ao aquecimento durante o uso. A conversão de PCBs em dibenzofuranos aumenta o potencial de contaminação em algumas ordens de grandeza

Outras fontes de dioxinas e furanos:

- Fábricas de polpa e papel que ainda usam cloro para branquear a polpa.
- Queima de plásticos a base de PVC (incineração ou incêndios).

Uma vez produzidos, as dioxinas e os furanos, são transportados principalmente por via atmosférica. São depositados e podem entrar na cadeia alimentar, tornando-se bioacumulados em plantas e animais.

Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAHs)

São hidrocarbonetos que contém vários anéis benzênicos na estrutura de forma condensada.

Como exemplo temos o naftaleno, antraceno e fenantreno. Como o próprio benzeno, muitos PAHs possuem grande estabilidade e geometria planar. Com exceção do naftaleno, não são fabricados com finalidade comercial, contudo, alguns PAHs são encontrados em derivados comerciais do alcatrão da hulha

O antraceno e o fenantreno são poluentes associados á combustão incompleta , de madeira e carvão. Em geral os PAHs forma-se pela combustão incompleta de materiais que contém carbono. São também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso, e pelas refinarias de petróleo e de xisto.

Os PAHs são poluentes atmosféricos sendo a concentração no ar urbano exterior de alguns nanogramas por metro cúbico, atingindo um valor dez vezes maior em ambientes muito poluídos. Aqueles que contêm menos que quatro anéis quando emitidos para o ar, permanecem normalmente no estado gasoso. Aqueles com mais de quatro anéis benzênicos, devido sua baixa pressão de vapor condensam - se e permanecem adsorvidos na superfície das partículas de fuligem e cinzas e quando adsorvidos em partículas respiráveis de tamanho submicrométrico, podem ser transportados aos pulmões pela respiração.

Os gases da exaustão de motores a diesel, rotulados como carcinógenos prováveis para os humanos, contém além de PAHs alguns de seus derivados que possuem o grupo nitro,1-ciseno e 1,8-dinitrocriseno. Esses compostos são formados no interior dos motores por reação do pireno com NO_2 e N_2O_4 .

Para a maioria dos não fumantes a maior exposição aos PAHs provém de sua dieta, e não diretamente da poluição do ar, da água ou do solo ao qual estão expostos. O preparo de carnes grelhadas no carvão e defumados contém alguns dos mais altos níveis de PAHs encontrados nos alimentos.

Estrogênios ambientais

Produtos orgânicos sintéticos presente no ambiente que afetam a saúde reprodutiva dos organismos superiores. Os produtos químicos em questão interferem com o sistema do organismo que trabalha na transmissão de mensagens químicas em níveis de partes por trilhão, os hormônios. A preocupação em relação aos seres humanos está na interferência com os estrogênios, os hormônios sexuais femininos.

Os estrogênios ambientais que interferem com o sistema endócrino de produção e transmissão de hormônios incluem os inseticidas organoclorados, DDT, DDE, metoxiclor, toxafeno e dieldrin, assim como alguns PCBs e dioxinas, e uma série de outros compostos orgânicos industriais que contêm oxigênio.

Entre os estrogênios ambientais não organoclorados temos o bisfenol-A utilizado em resinas dentárias, em policarbonatos e algumas resinas epóxi. Outros estrogênios ambiental importantes atualmente são: o nonifenol, utilizado em detergentes, espermicidas e alguns plásticos e os ésteres do tipo ftalato amplamente utilizado como plastificante em plásticos comuns.

A dúzia suja

Compreende um conjunto de doze inseticidas organoclorados, apresentados na tabela XX, banidos pelo programa Ambiental das Nações Unidas.

PCBs	Ciclodienos: Aldrin
Dioxinas	Dieldrin
Furanos	Endrin
DDT	Clordano
Toxafeno	Mirex
hexaclorobenzeno	Heptaclor

Tabela 2: Poluentes orgânicos persistentes focalizados pelo Programa Ambiental das Nações Unidas.

A Primavera Silenciosa de Rachel Carson.

Um dos livros que marcaram o século XX.

- DDT era capaz de destruir de imediato centenas de espécies diferentes de insetos.
- Reduziu a malária salvando mais de 5 milhões de pessoas
- Seu uso em excesso na agricultura elevou sua concentração ambiental => afetou a capacidade reprodutiva das aves.

1962 - mostrou como o DDT entrava na cadeia alimentar e acumulava-se nos tecidos gordurosos dos animais, inclusive do homem (chegou a detectar a presença de DDT até no leite humano), com o risco de causar câncer e dano genético.

Foi uma das pioneiras na conscientização de que os homens e os animais estão em interação constante com o meio em que vivem.

1958 - escreve sobre os perigos do DDT, quando ela soube da grande mortandade de pássaros em Cape Cod, causada pelas pulverizações de DDT

1962 - Primavera Silenciosa de Raquel Carson delata a ação destruidora do homem em todo o mundo.



Raquel Carson

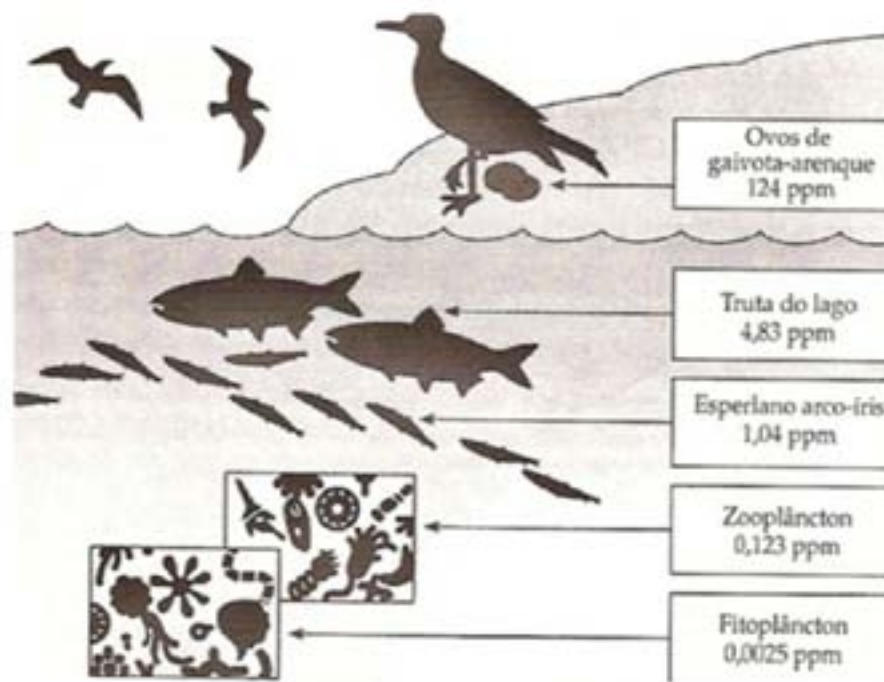
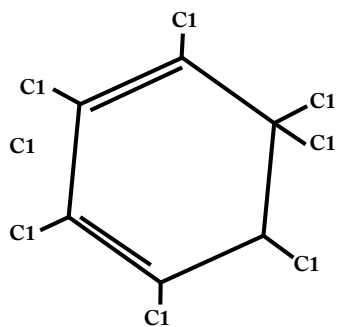


Figura3: Bioacumulação e biomagnificação de PCBs na Cadeia alimentar aquática dos Grandes Lagos (CANADA, 1996).

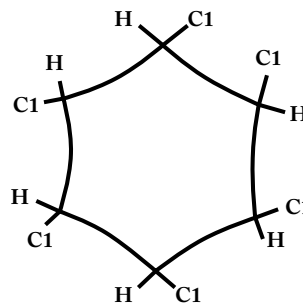
Tempo de desativação do agrotóxico no ambiente

- DDT: 4 a 30 anos
- Aldrin: 1 a 6 anos
- Heptacloro: 3 a 5 anos
- Lindano: 3 a 10 anos
- Clordano: 3 a 5 anos

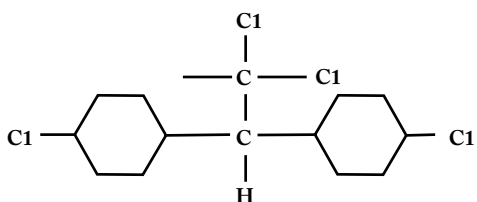
Inseticidas organoclorados



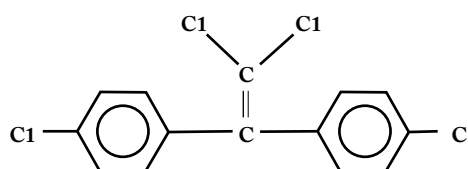
perclorociclopentadieno



1,2,3,4,5,6 - hexaclorocicloexano

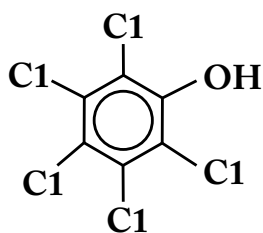


(DDT): para-diclorodifeniltricloroetano

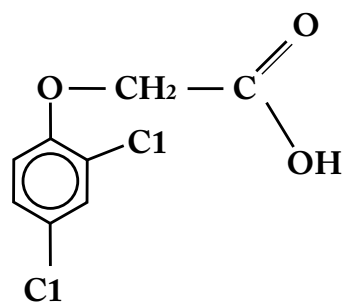


DDE

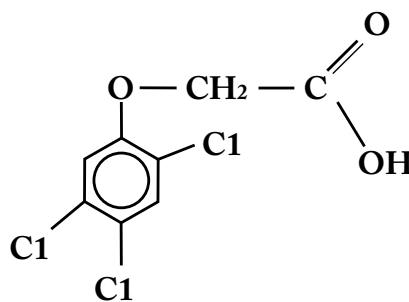
Herbicidas do tipo fenoxi



PCP
pentaclorofenol

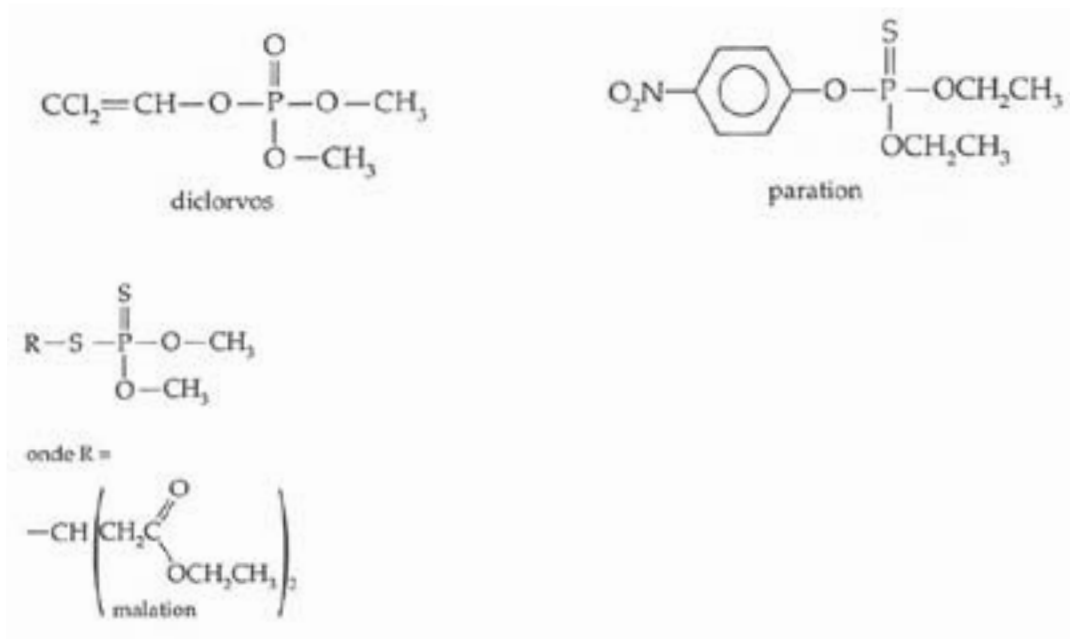


2,4 - D
ácido 2,4 - diclorofenoxiacético

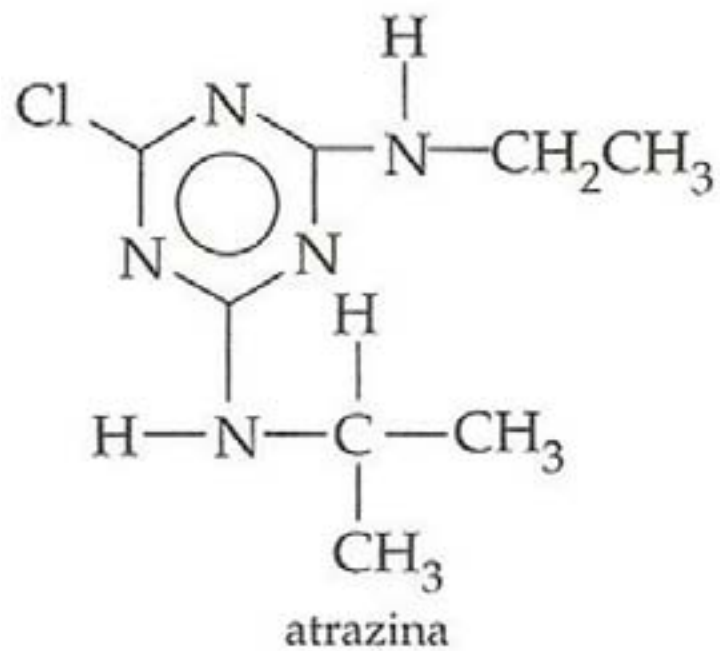


2,4,5 - T
ácido 2,4,5 - triclorofenoxiacético

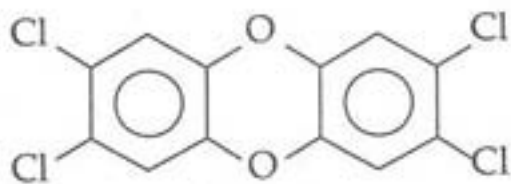
Organofosforados



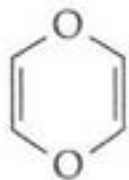
Herbicida a base de triazina



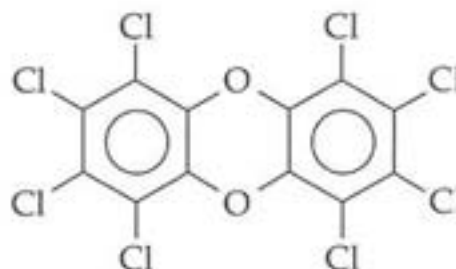
Dioxinas



"dioxina"
(tetraclorodibenzo-*p*-dioxina)
2,3,7,8-TCDD

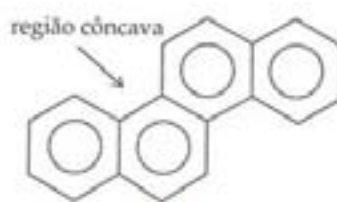
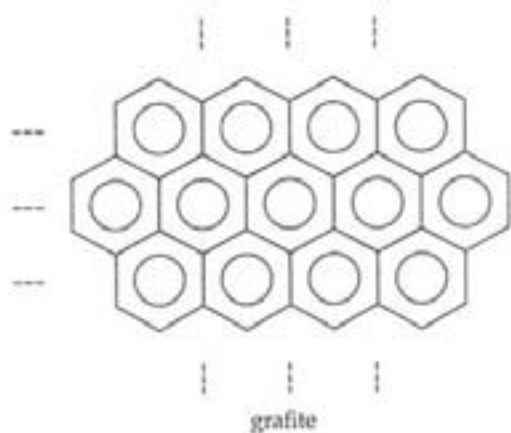


1,4-dioxina



OCDD
octaclorodibenzo-*p*-dioxina

Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

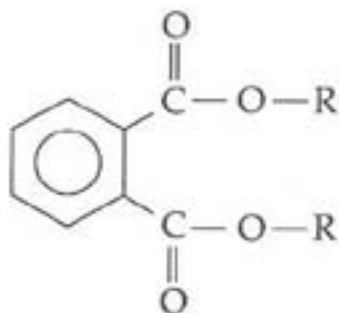


perileno

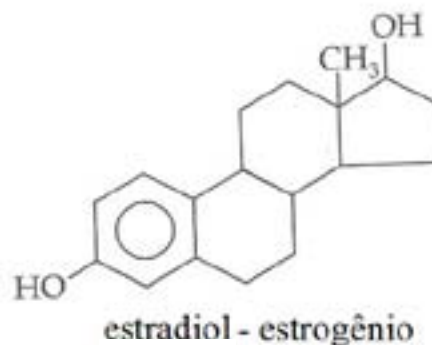


pireno

Estrogênios ambientais



ésteres de tipo ftalato (R = butila, hexila ou octila)



Bibliografia

- BAIRD, C. Química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 607 p. ISBN 85-363-0002-7.
- CANADÁ. Environment Canada. Toxic chemicals in the great lakes and associated effects. Ottawa, CA: Minister of Supply and Services, 1991. v. 1, t. 2.
- CANADÁ. Environment Canada. The State of Canada's environment. Ottawa, CA: Government of Canada, 1996.