

COMPORTAMENTO AMBIENTAL E TOXICIDADE DOS AGROTÓXICOS

Profa. Patricia Martins Guarda



LAPEQ

LABORATÓRIO DE PESQUISA
EM QUÍMICA AMBIENTAL
E DE BIOCOMBUSTÍVEIS

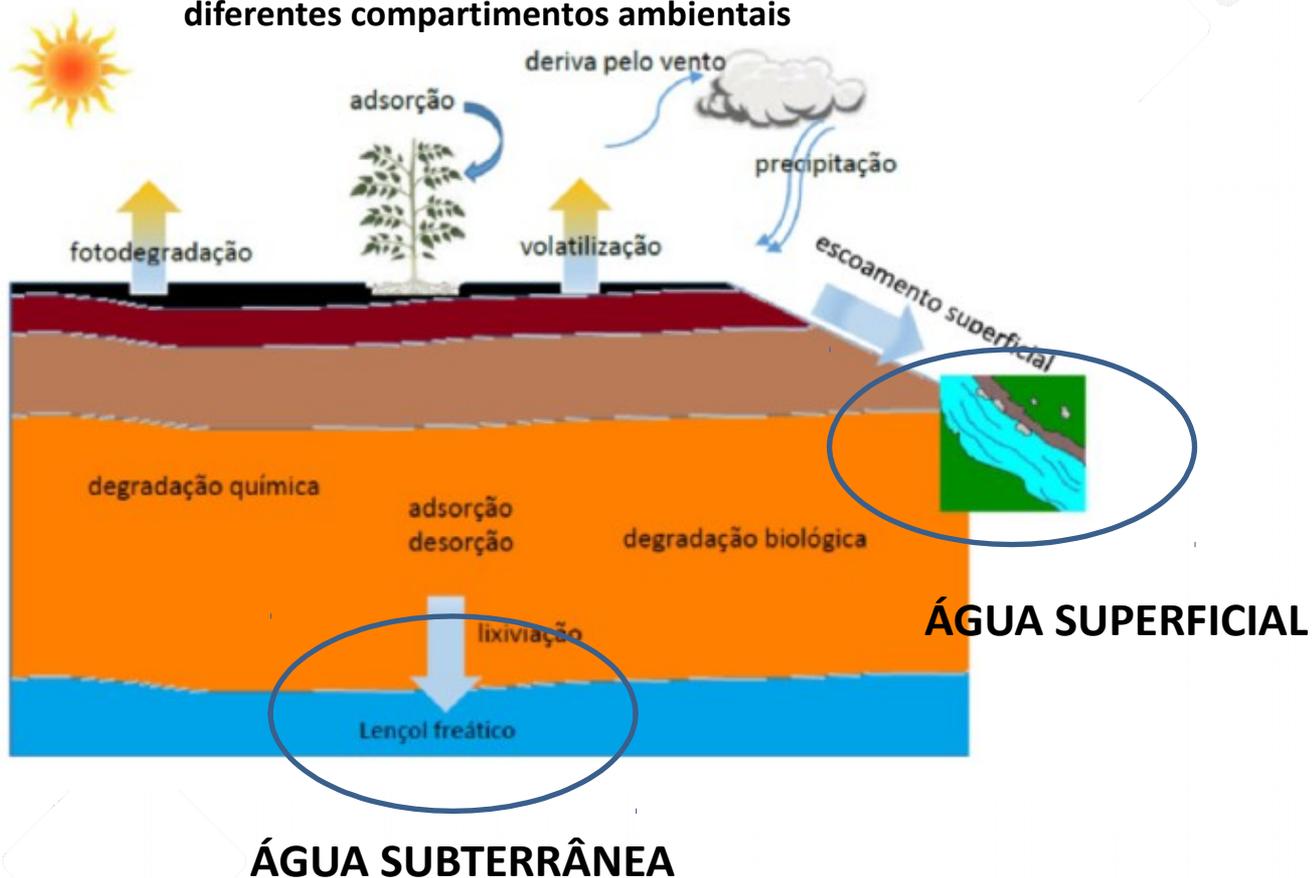
COMPORTAMENTO AMBIENTAL

ÁGUA PARA
ABASTECIMENTO
PÚBLICO
ORIGEM:
SUBTERRÂNEA
E/OU SUPERFICIAL



CONTAMINAÇÃO
POR
AGROTÓXICOS

Figura 1 - Comportamento ambiental dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos ambientais



Fonte: REBELO; CALDAS, 2014.

COMPORTAMENTO AMBIENTAL

O destino dos agrotóxicos no meio ambiente é governado por processos:

TRANSFORMAÇÃO

- degradação química
- degradação biológica

RETENÇÃO

- Adsorção
- Dessorção

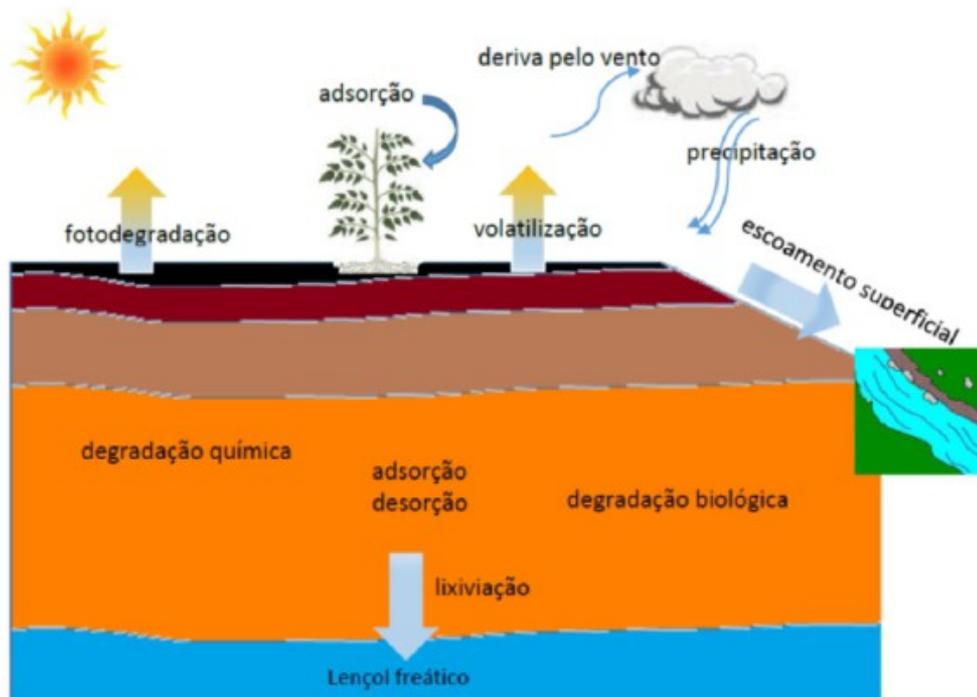
TRANSPORTE

- Deriva
- Volatilização
- Lixiviação
- Carreamento superficial

Interações entre esses processos

(VIEIRA, 2012)

Figura 1 - Comportamento ambiental dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos ambientais



Fonte: REBELO; CALDAS, 2014.

COMPORTAMENTO AMBIENTAL

Outros fatores também influenciem nessa dinâmica como:

- Proximidade dos campos de cultivo.
- Características do corpo hídrico
 - Superfície
 - Profundidade
 - Vazão do rio
- Condições climáticas
 - Temperatura ambiente
 - Umidade
 - Vento
 - Precipitação
- Características físico químicas das substâncias

(AMARAL, 2011)

PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS

As propriedades de maior interesse no estudo dos pesticidas são:

Solubilidade em água (S_w)

Tempo de meia vida (DT_{50})

Pressão de Vapor (PV)

Constante da Lei de Henry (K_H)

Coefficiente de partição octanol/água (K_{ow})

Coefficiente de adsorção (K_{oc})

Tabela 1- Resumo de valores de parâmetros Físico químico importantes no estudo de agrotóxicos no ambiente e o que indicam

Parâmetro	Valor	Unidade	Indicativo
DT_{50}	> 3-4	meses	Persistente no ambiente
	< 1	meses	Não persistente
PV	> 10^{-2}	mmHg	Muito voláteis
	$10^{-4} \leq x \leq 10^{-3}$	mmHg	Mediamente voláteis
	$10^{-7} \leq x \leq 10^{-5}$	mmHg	Pouco voláteis
	< 10^{-8}	mmHg	Não voláteis
Log K_{ow}	> 4	-	Baixa mobilidade/Alta sorção
	< 1	-	Alta mobilidade/Baixa sorção
K_{oc}	< 50	-	Alta mobilidade
	$150 \leq x \leq 500$	-	Móvel
	> 2000	-	Baixa mobilidade
K_H	< 10^{-7}	atm.m ³ .mol ⁻¹	Baixa volatilidade
	$10^{-7} \leq x \leq 10^{-5}$	atm.m ³ .mol ⁻¹	Média volatilidade
	> 10^{-5}	atm.m ³ .mol ⁻¹	Volatilidade considerável
	> 10^{-3}	-	Volatilidade alta

(MILHOME et al 2009, AMARAL 2011).

POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Modelagem matemática – Modelos de Potencial de Contaminação

- Indicar o comportamento ambiental da substância.
- Avaliar do potencial de contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos.
- Enquadrar em um risco maior ou menor de contaminação ambiental.

(AMARAL 2011, MARTINI 2012)

POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Modelagem matemática – Modelos de Potencial de Contaminação

- Auxiliar em análise preliminar na escolha dos agrotóxicos que devem ser monitorados (pesquisas confirmam os resultados de comportamento de várias substâncias nos diferentes compartimentos ambientais).
- Servem como alternativa em função de determinação quantitativa dos agrotóxicos terem alto custo e existirem um número enormes de princípios ativos a serem quantificados.

(AMARAL 2011, MARTINI 2012).

PROBLEMA - INVENTÁRIO DE UTILIZAÇÃO

POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Modelagem matemática – Modelos de potencial de contaminação

Quadro 3- Descrição do modelo EPA e GUS utilizados para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrânea

Objetivo do modelo GUS	Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas que classifica os agrotóxicos quanto a tendência de lixiviação através de valores obtidos com a equação: $GUS = \log(DT_{50\text{solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$	
Propriedades	$S_w, K_{oc}, K_H, DT_{50}, pK_a/pK_b$	
Lixiviação	Não sofrem lixiviação	$GUS < 1,8$
	Faixa de transição	GUS entre 1,8 e 2,8
	Provável lixiviação	$GUS > 2,8$

Objetivo do modelo EPA	<i>Screening</i> sugerido pela EPA na análise preliminar de contaminação de águas subterrâneas	
Propriedades	$S_w, K_{oc}, K_H, DT_{50\text{ solo}} \text{ e } DT_{50\text{ água}}$	
Potencial Contaminante	$S_w \leq 30 \text{ mgL}^{-1}$	Alta capacidade de solubilização
	$K_{oc} < 500 \text{ ml.g}^{-1}$	Baixa retenção no solo
	$K_H < 10^2 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$	Baixa volatilidade
	$DT_{50\text{ solo}} 14 \leq x \leq 21 \text{ dias}$	Alto potencial de contaminação
	$DT_{50\text{ água}} > 175 \text{ dias}$	Alto potencial de contaminação

Fonte: Adaptado de (MILHOME et al 2009, MARTINI 2012, CARMO et al 2013, SOARES et al 2016).

POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Modelagem matemática – Modelos de potencial de contaminação

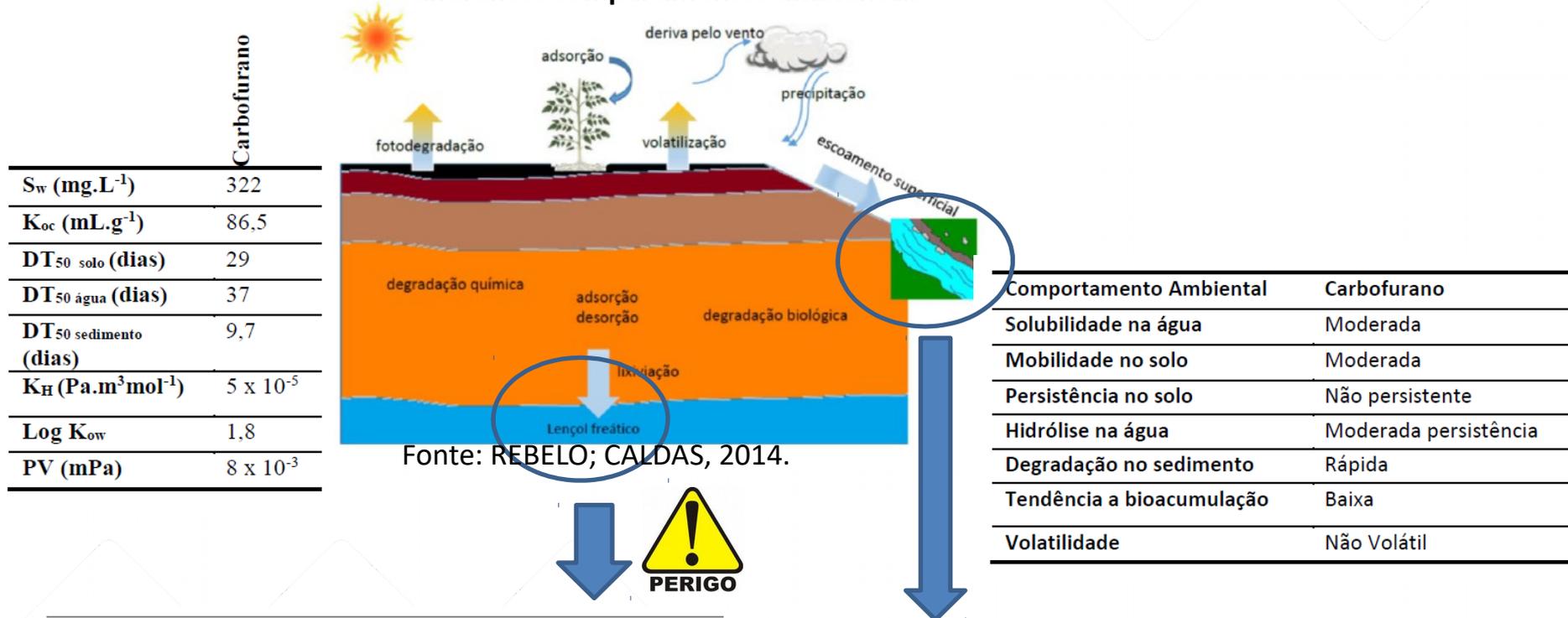
Quadro 2- Descrição do modelo GOSS utilizado para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais

Objetivo do modelo GOSS	Potencial de contaminação de águas superficiais que classifica os agrotóxicos em alto e baixo potencial de contaminação em função do transporte associado aos sedimentos ou dissolvidos em água.			
Propriedades	DT _{50%} , K _{oc} , S _w			
Potencial de transporte associado ao sedimento		DT _{50 solo} (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S _w (mg.L ⁻¹)
	Alto potencial	>40	≥1000	-
		≥40	≥500	≤0,5
	Baixo potencial	< 1	-	-
		≤2	≤500	-
		≤4	≤900	≥0,5
		≤40	≤500	≥0,5
≤40		≤900	≥2	
Potencial de transporte dissolvido em água		DT _{50 solo} (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S _w (mg.L ⁻¹)
	Alto potencial	>35	<1000000	≥1
		<35	≤700	10 ≤ x ≤100
	Baixo potencial	-	≥100000	-
		≤1	≥1000	-
<35		-	<0,5	

Fonte: Adaptado de (MILHOME et al 2009, MARTINI 2012, CARMO et al 2013, SOARES et al 2016).

COMPORTAMENTO AMBIENTAL

Figura 1 - Comportamento ambiental dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos ambientais



Carbofurano	
S_w (mg.L ⁻¹)	322
K_{oc} (mL.g ⁻¹)	86,5
DT ₅₀ solo (dias)	29
DT ₅₀ água (dias)	37
DT ₅₀ sedimento (dias)	9,7
K_H (Pa.m ³ mol ⁻¹)	5×10^{-5}
Log K_{ow}	1,8
PV (mPa)	8×10^{-3}

Comportamento Ambiental	Carbofurano
Solubilidade na água	Moderada
Mobilidade no solo	Moderada
Persistência no solo	Não persistente
Hidrólise na água	Moderada persistência
Degradação no sedimento	Rápida
Tendência a bioacumulação	Baixa
Volatilidade	Não Volátil

	GUS (2,28)	EPA	Ambos
Carbofurano	Provável Lixiviação	Potencial Contaminante	Potencial Contaminante

	GOSS Potencial de transporte associado ao sedimento	GOSS Potencial de transporte dissolvido em água
Carbofurano	Baixo Potencial	Médio Potencial

TOXICIDADE DOS AGROTÓXICOS

A detecção de agrotóxicos em ambientes naturais (não controlados), é difícil pois vários processos dinâmicos estão envolvidos nestes ambientes (diluição, dispersão, decomposição, hidrólise, fotólise).

(CALHEIROS et al, 2018)

Os princípios ativos, quando no ambiente, podem se degradar e formar outras substâncias, logo a não detecção de um princípio ativo não indica sua ausência no meio. Os produtos de degradação de um agrotóxico podem ter ou não toxicidade.

(USEPA, 2012)

Como os agrotóxicos são utilizados e sintetizados para terem feitos biológicos em organismos vivos, logo, existe claramente um risco associado com seu uso, já que podem atingir organismos não alvo

(HANSON, STARK, 2011)

TOXICIDADE DOS AGROTÓXICOS

O ciclo biológico de um agrotóxico inclui bioconcentração em plantas e animais, e incorporação na cadeia alimentar pela água ou solo.

(OLIVEIRA; SILVA, 2013)

Bioacumulação

é o processo no qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias nos seus organismos

Biomagnificação

é o aumento da concentração de alguma substância nos organismos à medida que o nível trófico aumenta

(ISHERWOOD, 2000)

Essa bioconcentração nos tecidos corporais de organismos, podem atingir concentrações bem superiores aos do meio ambiente que estes organismos habitam.

(DE GERONIMO et al, 2014)

TOXICIDADE DOS AGROTÓXICOS

A legislação avalia o risco de uma substância individualmente e não de misturas de substâncias.

Porém, em uma mistura a toxicidade pode aumentar em relação das substâncias isolada. (DI LORENZO et al, 2018)

Quando temos misturas de substâncias tóxicas, podem ser verificados:

Efeitos aditivos= SOMADOS

quando a toxicidade da mistura é igual a soma das toxicidades individuais de cada substância isoladamente.

Efeito sinérgico= POTENCIALIZADO

quando a toxicidade da mistura for superior a soma das toxicidades das substâncias isoladamente

A ocorrência destes efeitos vai depender do tipo de mistura, como também, do modo de interação entre os componentes da mistura.

(COSTA et al, 2008)

TOXICIDADE DOS AGROTÓXICOS

PRINCÍPIO DA PREVENÇÃO E PRECAUÇÃO

Comunidade Europeia (águas destinadas para consumo humano)

- 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ limite máximo de concentração para qualquer agrotóxico
- 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o total de resíduos

(ARMAS et al, 2007).

Mesmo com toxicidade seja moderada...

Mesmo com valores baixos na água...

Agrotóxicos podem se bioacumular nos organismos vivos.

Agrotóxicos podem ter sua quantidade aumentada na cadeia alimentar.

Agrotóxicos em uma mistura podem ter seus efeitos somados ou potencializados.

Todos esses fatores devem ser avaliados para poder se prever os efeitos tóxicos da presença destas substâncias em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, A. B., Avaliação de mananciais subterrâneos e superficiais da bacia do Córrego Sossego considerando o uso para abastecimento doméstico e irrigação – contaminação por agrotóxico. 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. D. F.; CAMARGO, P. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimento do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, p.1119-1127, 2007.
- CALHEIROS, D. F.; PIGNATI, W. A., PINHO, A. P.; SOUZA E LIMA, F. A. N.; SANTOS, J.; PINHO, J. S.; ROSA, E. R., Relatório Técnico Projeto: Promoção da Agroecologia e Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental na Bacia do Alto Paraguai – APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai-Ministério da Educação, Universidade Federal de Mato Grosso -Instituto de Saúde Coletiva/Departamento de Saúde Coletiva Núcleo de Estudos Ambientais e Saúde do Trabalhador, 2018. Disponível em: <http://ecoa.org.br/wp-content/uploads/2018/05/988025221b5fb8dd47b50334964de19e.pdf> Acesso em: 16 abr. 2019.
- CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Água**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.
- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C., BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v.107, p.423-431, 2014.
- DI LORENZO, T.; CIFONI, M.; FIASCA, B.; DI CIOCCIO, A.; GALASSI, D. M. P. Ecological risk assessment of pesticidemixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation Science of the Total Environment v. 644 p. 161–172, 2018.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FORBES, V. E.; HOMMEN, U.; THORBEEK, P.; HEIMBACH, F.; VAN DEN BRINK, P. J.; WOGRAM, J.; THULKE, H.; GRIMM, V. Ecological Models in Support of Regulatory Risk Assessment of Pesticides: Developing a Strategy for the Future **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 5, n. 1, p. 167–172, 2009.

HANSON, N.; STARKY, J. D. Utility of population models to reduce uncertainty and increase value relevance in ecological risk assessments of pesticides: an example based on acute mortality data for Daphnids **Integrated Environmental Assessment and Management** .v. 8, n. 2, p. 262-270, 2011.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the environment** – International Fertilizers Industry Association. Revised Edition. Paris. February, 2000.

[MARTINI, L. F. D.](#); CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Cienc. Rural**, v.42, n.10, p.1715-1721, 2012.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Eng. Sanit. Ambient.** v.14, n. 3, p.363-372, 2009.

REBELO, R.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Quím. Nova**. vol.37, n.7, pp.1199-1208, 2014.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. *Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil.* **Eng. Sanit. Ambient.** [online]. 2017, vol.22, n.2, pp.277-284. Epub Oct 27, 2016.

USEPA – United States Environmental Protection Agency- Aquatic life ambiente water quality criteria for carbaryl- EPA-829-R-007 April. 2012.

VIEIRA, E. Impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas, SP. 2012. Tese (Doutorado em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista,– Botucatu.



AV NS 15, ALCNO 14, Bloco Agroenergia, Sala 02, Campus de Palmas | 77.020-120 | Palmas/TO

(63) 32229-4516 | lapeq@uft.edu.br