UNESP – UNIVERSIDADE ESATADUAL PAULISTA – CAMPUS BAURU – FACULDADE DE CIENCIAS – LICENCIATURA PLENA EM QUIMICA

NILTON DIAS PAVANI

PESTICIDAS: UMA REVISÃO DOS ASPECTOS QUE ENVOLVEM ESSES COMPOSTOS

BAURU

2016

NILTON DIAS PAVANI

PESTICIDAS: UMA REVISÃO DOS ASPECTOS QUE ENVOLVEM ESSES COMPOSTOS

Monografia apresentada pelo acadêmico Nilton Dias Pavani como requisito para obtenção do titulo de graduado em licentatura plena em quimica da Faculdade de ciencians – UNESP – campus Bauru/SP sob a orientação do professor Adj. Mário Sérgio Galhiane

BAURU

2016

RESUMO

Os pesticidas são produtos químicos capazes de controlar pragas (animais e vegetais) e doenças em plantas. Com o processo de automação da produção agrícola, nas décadas de 1960-1970, os pesticidas usados na agricultura passaram a ser amplamente utilizados no Brasil. As propriedades físico-químicas desses produtos, bem como a frequência de uso, modo de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições climáticas podem determinar o seu destino no ambiente. Essas características definem o espectro de impactos no meio ambiente e na saúde humana causada pelos pesticidas.

Os impactos na saúde humana são agudos ou crônicos, principalmente nos processos neurológicos, reprodutivos e respiratórios. No meio ambiente, os agrotóxicos têm

trazido uma série de transtornos e modificações, atingindo a biota, água, solo entre outros ecossistemas. A conscientização dos produtores para novas formas de controle mais limpas é a garantia do desenvolvimento da agricultura de uma forma sustentável, sem agredir a saúde e o meio ambiente.

Palavras chave: pesticidas, pragas, alimentos, armazenagem, homem, saúde, meio ambiente, água.

ABSTRACT

pesticids are chemical products used to control plagues (animal and vegetable) and plant diseases. Due to the process of automation occurred in the agriculture in 1960-1970, the agrotoxics began to be largely used in Brazil. Their physical-chemical proprieties, as well as the frequency of use, form of application, environmental biotic and abiotic characteristics and climatic conditions will determine their environmental destination. These variables will define the spectrum of environmental impacts and

human health problems caused by the agrotoxics. The human health impacts might be acute or chronic, mainly upon neurological, reproductive and respiratory process. In the environment, the agrotoxics cause transformations and modifications in biota, water, soil and other ecosystems. To make farmworkers aware of alternatives to massive use of agrotoxics is the guarantee for an agriculture development more sustainable, without disorders in human health and in environment.

SUMÁRIO

1.0 – Introdução ---------- 6

2.0 – Objetivos ---------- 8

3.0 – Justificativa---------- 8

4.0 – Pesticidas----------8

4.1 – História---------- 8

4.2 – Definição dos termos pesticidas, praguicidas e agrotóxicos------ 13

4.3 – Classificação dos pesticidas---------- 14

4.3.1 – Classificação quanto à finalidade ----------14

4.3.2 – Classificação quanto á origem---------- 15

4.3.2.1 – Orgânicos----------15

4.3.2.2 – Inorgânicos---------- 16

4.3.3 – Classificação quanto ao grupo químico---------- 16

4.3.3.1 – Organoclorados----------16

4.3.3.2 – Organofosforados---------- 17

4.3.3.3 – Carbamatos ----------18

4.3.3.4 – Triazina ---------- 19

4.3.3.5 – Piretroiodes---------- 19

4.3.3.6 – Cloroaetamidas----------20

4.3.3.7 – Neonicotinoides----------20

4.3.3.8 – organossulfurados----------21

4.3.3.9 – Fenilpirazóis---------- 21

4.3.3.10 – Juvenoides e antiHJ---------- 22

4.3.4 – Classificação quanto à toxidade----------22

4.4 – Mecanismos de ação de pesticidas----------23

4.4.1 – Sistema nervoso de insetos---------- 23

4.4.2 – Eventos axônios na condução do estimulo excitatório----------24

4.4.3 – Eventos sinápticos na condução do estimulo excitatório-------- 24

4.4.4 – Pesticidas que agem no canal de sódio----------25

4.4.5 – Pesticidas que agem nos receptores sinápticos----------25

4.4.5.1 – Pesticidas que agem nos receptores de acetilcolina---------- 25

4.4.5.2 – Pesticidas que agem nos receptores de glutamato----------26

4.4.5.3 – Pesticidas que agem nos receptores de octopamina----------26

4.4.5.4 – Pesticidas que agem nos receptores GABA----------26

4.4.6 – Pesticidas inibidores de acetilcolinesterase (Ache)----------27

4.4.7 – Pesticidas reguladores de crescimento----------27

4.4.7.1 – inibidores da formação de cutículas---------- 27

4.4.7.2 – Agentes em hormônios reguladores de crescimento----------28

4.5 – Pesticidas herbicidas: mecanismos de ação---------- 28

4.5.1 – Mimetizadores da auxina----------28

4.5.2 – Inibidores do fotossistema I----------29

4.5.3 – Inibidores do fotossistema II----------30

4.5.4 – inibidores da protox----------31

4.5.5 – Inibidores do arranjo dos microtubulos da mitose---------- 31

4.5.6 – Inibidores da ALS ou AAHS---------- 32

4.5.7 – Inibidores EPSPs----------32

4.5.8 – Inibidores da ACCase---------- 33

4.5.9 – Inibidores de pigmentos ---------- 33

4.6 – Pesticidas alternativos---------- 34

4.6.1 – Agricultura orgânica----------34

4.6.2 – Controle biológico---------- 35

4.6.3 – Biopesticidas ---------- 36

4.7 – Pesticidas: principais problemas----------37

4.7.1 – Contaminação da agua----------38

4.7.2 – Contaminação do solo---------- 40

4.7.3 – Contaminação da atmosfera---------- 42

4.7.4 – Contaminação humana---------- 42

4.8 – Formulaçao de pesticidas----------44

4.9 – Pesticidas: legislação---------- 46

4.10 – Pesticidas: determinação e controle de resíduos---------- 49

4.10.1 – O limiar Maximo de resíduos (LMR)---------- 50

4.10.2 – Métodos cromatográficos---------- 50

4.10.3 – Métodos eletroanaliticos----------52

4.11 – pesticidas: degradação----------54

5.0 – Conclusão----------56

6.0 – Referencias Bibliograficas----------57

1.0 – INTRODUÇÃO

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta ou veneno: são inúmeras as denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas e doenças de plantas (Peres e Moreira, 2003). O desenvolvimento dessas substâncias foi impulsionado pelo anseio do homem em melhorar sua condição de vida, procurando aumentar a produção dos alimentos. Desde o início da civilização, o homem é o principal responsável pelas transformações ocorridas na natureza em razão da evolução da sua espécie e da crescente busca por espaço e alimento.

Há cerca de 10.000 anos, com o desenvolvimento agrícola, a densidade populacional começou a aumentar e, consequentemente, a relação entre as espécies mudou. O homem começou a estocar grãos, vegetais e carne, e esses estoques tornaram-se fontes de alimento para agrupamentos humanos e animais domésticos (Barbosa, 2004).

Os campos cultivados, entretanto, tornaram-se fontes de alimento para as mais variadas espécies de insetos e roedores e também foram atacados por fungos e bactérias. Essas

espécies se multiplicaram rapidamente por causa da grande quantidade de alimento e passaram a interferir no bem-estar das pessoas, sendo, por isso, consideradas pragas.
O homem sempre buscou maneiras para combater as pragas que atacavam as plantações: desde rituais religiosos até o desenvolvimento de agrotóxicos. O uso destes foi um dos grandes avanços que proporcionou o aumento da produção de alimentos.
São considerados agrotóxicos, de acordo com a Food and Agriculture Organization (FAO) (Peres e Moreira, 2003), qualquer substância ou mistura de substâncias utilizadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga – incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas e animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeira e derivados – ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação.
O termo agrotóxico inclui inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (combate às plantas invasoras), fumigantes (combate às bactérias do solo), algicida (combate a algas), avicidas (combate a aves), nematicidas (combate aos nematoides), moluscicidas (combate aos moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfoliantes (combate às folhas indesejadas) e dissecantes (Baird, 2006; Silva e Fay, 2004).

Para satisfazer à demanda cada vez maior de alimentos, uma revolução verde, datada da década de 1960, levou a agricultura a se caracterizar como monoculturas extensivas e de grande utilização de fertilizantes químicos sintéticos e agrotóxicos (Menezes, 2005). Apesar da utilização dessas substâncias terem contribuído para o aumento da produção agrícola, trouxe também muitos males. O uso incorreto e indiscriminado durante várias décadas levou ao acúmulo de resíduos tóxicos em alimentos, contaminação da água e do solo, intoxicação dos seres humanos, aparecimento de pragas resistentes, a interrupção do sistema de controle biológico por inimigos naturais, ocasionando surtos de insetos praga, entre muitos outros problemas (Kim et al.,2003; Costa et al., 2004; Menezes, 2005).

Em geral, os governos conduzem estudos de avaliação de risco durante o processo de registro do pesticida, e seus resultados podem influir no estabelecimento de limites máximos de resíduos permitidos ou restringir o uso em algumas culturas.7-10 No âmbito internacional, os estudos são conduzidos pela Reunião Conjunta de Peritos em

Resíduos de Pesticidas da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS), e os resultados são posteriormente encaminhados ao Comitê do Codex Alimentarius para avaliação pelos Governos membros.

Os inseticidas podem ser caracterizados cronologicamente, segundo o seu aparecimento e desenvolvimento.

Quase todos os inseticidas de primeira geração já não mais usados, dentre as exceções, temos o enxofre e o ácido bórico.

Os de segunda geração são ainda os mais usados. Os clorados foram proibidos, devido a seu elevado efeito residuais no, ambiente. Os demais são largamente empregados, com poucos casos de restrições. Dentre os inseticidas de Terceira geração, existem algumas formulações microbianas. Os feromônios são os mais específicos, apesar de não serem classificados como inseticidas. Os inseticidas de Quarta geração, como os juvenóides, atuam no processo de formação da cutícula do inseto (quitina), inibindo o seu crescimento. Por fim, os inseticidas de Quinta geração estão em processo de desenvolvimento na sua maior parte.

Os mecanismos de ação dos pesticidas incluem a inibição de enzimas especificas como a enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase (glifosato) e a colinesterase (fenitrotion), de proteínas como as tubulinas (pendimetalina), de receptores do sistema nervoso como o ácido gama aminibutírico (fipronil) e da inibição da fotossíntese (atrazina).

2.0 – OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi coletar informações em livros e trabalhos acadêmicos de cunho cientifico a respeito de pesticidas e afins e reuni-los de forma sistemática.

3.0 – JUSTIFICATIVA

O Brasil tem grande parte da sua economia baseada na atividade agrícola, considerando o consumo este se encontra como o quarto mercado de praguicidas no mundo. Devido sua importância econômica, o seu uso é muito difundido; usa se nas mais variadas formas e destinação (CALDAS e SOUZA, 2000). Porem, do ponto de vista químico, aquele que nem sempre é encontrado no rótulo do produto, as informações não são comumente

encontradas. Assim a busca de informações e conhecimento sobre o assunto e disponibilizá-lo foi o norte deste trabalho.

4.0 – PESTICIDAS

4.1 – HISTÓRIA

As pragas interferem na vida das pessoas há milhares de anos, preocupando a sociedade. Há registros na Bíblia de que insetos e fungos devastaram plantações. Naquela época, as pragas eram consideradas castigo dos deuses em razão do comportamento do homem.

Ao longo dos séculos, o homem sempre buscou meios de combater essas adversidades naturais, sendo que, muitas vezes, eram feitos rituais religiosos ou magias para combater as pragas. Os gregos e os romanos tinham deuses específicos para prevenir ou exterminar pragas.

Apesar do pouco conhecimento a respeito da natureza e das pragas que atacavam a agricultura, existem relatos sobre métodos de controle de pragas durante o período clássico. Entretanto, na Idade Média, pouca evolução ocorreu em termos de progresso científico. Acreditava-se que Deus havia criado o mundo para o homem, sendo que se este obedecesse a seus superiores e cumprisse as regras estabelecidas, tudo estaria na mais perfeita ordem. A justiça deveria ser feita para garantir a prevalência do bem, e os infratores deveriam ser punidos. Essas ideias estimularam o desenvolvimento das práticas de julgamento de pragas em tribunais eclesiásticos. Cerca de 90 julgamentos de pragas ocorreram entre o século XII e XVIII. Muitas vezes, estes pareciam ser eficazes em decorrência do ciclo de vida das pragas.

Com o passar do tempo e por meio de observações e experimentos baseados no método de tentativa e erro, foram identificados vários compostos químicos eficazes no combate a insetos e fungos. Não eram conhecidas ainda as fórmulas e a composição dos compostos químicos utilizados.

Já em 2500 a.C., os sumérios utilizavam o enxofre no combate a insetos. O piretro, provenientes de flores secas de plantas do gênero *Chrysanthemum cinerariaefolium*, era utilizado desde 400 a.C para controlar piolhos. No século XIV, os chineses começaram a utilizar compostos de arsênio para controlar insetos. Eles também

desenvolveram outros métodos de controle de pragas, incluindo o uso de ervas, óleos e cinzas, para tratar sementes e grãos armazenados, bem como compostos à base de mercúrio e arsênio para combater piolhos e outras pragas.

Com o desenvolvimento da agricultura no século XVIII, novas práticas agrícolas foram introduzidas como, por exemplo, a utilização de fertilizantes em larga escala e de máquinas para plantar sementes e para colheita e processamento de alimentos. Em decorrência dessas mudanças, os problemas com as pragas se agravaram já na metade do século XIX, surgindo os primeiros estudos científicos sistemáticos sobre o uso de compostos químicos, visando o controle de pragas agrícolas. Compostos inorgânicos e extratos vegetais eram utilizados nessa época.

No final do século XIX, foi sintetizado diversos compostos a fim de controlar diferentes pragas, além de misturas tais como de enxofre e cal, utilizado no controle da sarna da maçã, causada por um fungo; a mistura de sulfato de cobre e cal, conhecida hoje como calda bordalesa, usada no combate do míldio, doença causada por fungos na uva; o arsenito de cobre, também conhecido como verde de Paris, para controlar o besouro da batata nos Estados Unidos; o sulfato ferroso como herbicida seletivo; derivados de fluoretos inorgânicos, como o fluoreto de sódio, no controle de insetos como formigas.

É importante considerar que muitos compostos inorgânicos utilizados em larga escala eram muito tóxicos, como foi o caso do ácido cianídrico usado nos Estados Unidos no final do século XIX, utilizado para eliminar insetos em moradias. Apesar de esse tratamento ter sido inicialmente muito eficaz, após algum tempo, os insetos desenvolveram resistência a esse ácido.

Compostos orgânicos de origem vegetal também foram utilizados no combate às pragas. É o caso do piretro ou pó da Pérsia, proveniente de flores secas de *Chrysanthemum cinerariaefolim* e *Chrysanthemum coccineu*, planta encontrada na Iugoslávia e no Cáucaso, que teve seu uso difundido no século XIX. Os constituintes químicos presentes no piretro e que são responsáveis pela atividade inseticida são as piretrinas. Em razão da baixa disponibilidade e fotoinstabilidade, estas não são usadas na agricultura, apenas em ambientes domésticos. Esse fato colaborou para o desenvolvimento de produtos fotoestáveis análogos aos produtos naturais, denominados genericamente de piretroides. Em razão do largo espectro de atividade contra artrópodes, da baixa dosagem requerida, do baixo risco para os aplicadores e do baixo impacto ambiental, os piretroides obtiveram um grande sucesso comercial.

Outros exemplos de inseticidas naturais orgânicos são a nicotina e a rotenona. A nicotina, extraída das folhas de fumo (*Nicotiana tabacum*), começou a ser utilizada no século XVII para controlar insetos em jardins, prática feita até hoje. A rotenona é isolada de raízes de *Derris elliptica*, planta comum na Malásia e na Indonésia, e de espécies de *Lonchocarpus*, existentes na África e América do Sul e, desde o final do século XIX, é utilizada para o controle de lagartas.

No final do século XIX e início do século XX, começaram a ser desenvolvidos inseticidas orgânicos sintéticos. O marco para o desenvolvimento de compostos orgânicos sintéticos foi a transformação do composto inorgânico cianato de amônio em ureia, que é um composto nitrogenado presente na urina, e sua síntese foi efetuada pelo químico alemão Friedrich Wöhler em 1828. Acreditava-se, naquela época, que compostos orgânicos não poderiam ser sintetizados em laboratório, sendo produzidos apenas por organismos vivos (Barbosa, 2004).

Os inseticidas orgânicos sintéticos começaram a ser utilizados em grande escala na década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial, a fim de proteger os soldados das regiões tropicais e subtropicais da África e da Ásia, das pragas transmissoras da 'doença do sono', malária, dentre outras. Devido à necessidade de proteger o exército, as pesquisas de novos inseticidas foram impulsionadas, o que resultou no desenvolvimento de vários agrotóxicos que são usados ainda hoje.

Um marco importante para a Química foi a descoberta da atividade inseticida do 1,1,1-tricloro-2,2-di(ρ-clorofenil) etano em 1939, conhecido como DDT. Esse inseticida foi utilizado pela primeira vez em 1943, durante a Segunda Guerra Mundial, para combater piolhos que infestavam tropas norte-americanas na Europa e que transmitiam uma doença chamada tifo exantemático (Branco, 2003). O DDT é classificado como um organoclorado, composto por átomos de carbono (C), hidrogênio (H) e cloro (Cl). Outros exemplos de inseticidas organoclorados desenvolvidos nessa época são aldrin, dieldrin, heptacloro e toxafeno. As principais características dos organoclorados são: insolubilidade em água; solubilidade em líquidos apolares como éter, clorofórmio e, consequentemente, em óleos e gorduras, o que ocasiona o acúmulo do DDT no tecido adiposo dos organismos vivos; e alta estabilidade, pois demora muitos anos para ser degradados na natureza devido à baixa reatividade das ligações químicas presentes no composto em condições normais.

Em razão das características dos compostos organoclorados, houve a necessidade de serem desenvolvidos novos compostos com eficiência no controle de pragas, sendo sintetizados os organofosforados e os carbamatos.

O livro *Primavera silenciosa* de Rachel Carson, lançado 1962, pode ser considerado uma denúncia pública sobre os efeitos adversos do contato do DDT com as aves, sendo este chamado de elixir da morte (Jardim e Andrade, 2009).

Os organofosforados foram desenvolvidos primeiramente nas décadas de 1930 e 1940 para serem utilizados como armas químicas durante a Segunda Guerra Mundial. São compostos derivados do ácido fosfórico, que podem conter em sua estrutura átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N) e fósforo (P). A toxicidade aguda dos inseticidas organofosforados é maior que a dos organoclorados, mas os organofosforados são menos persistentes no meio ambiente, ou seja, sofrem rápida degradação e, consequentemente, é necessário um maior número de aplicações para a mesma eficácia que a dos organoclorados. O herbicida glifosato e os inseticidas malation, paration e dissulfoton são alguns exemplos de compostos organofosforados.

Os carbamatos tiveram seu desenvolvimento associado ao uso da planta *Physostigma venenosum*, natural do oeste da Ásia e conhecida como 'feijão de Calabar'. Seu extrato aquoso era utilizado em julgamentos de feitiçaria: a ingestão por indivíduos acusados de um determinado crime resultaria em uma prova de sua culpabilidade se ele morresse ou de sua inocência se ele sobrevivesse (Branco, 2003). Na metade do século XIX, foi isolado o composto responsável pelos efeitos medicinais e tóxicos dessa planta, a qual apresentava o grupo carbamato. Os compostos dessa classe química mais utilizada hoje são o carbaril, o carbofuram e o aldicarb.

Apesar de existir no mercado um grande número de compostos para controlar as mais diversas pragas daninhas, insetos, fungos e outros organismos, existe uma demanda crescente por novos produtos, uma vez que os organismos desenvolvem resistência a tais compostos após certo tempo de contato. Com isso, estes passam a ser menos efetivos e, muitas vezes, perdem totalmente a atividade. Outro aspecto importante a considerar é o surgimento frequente de novos insetos-pragas, plantas daninhas e fungos, havendo a necessidade do estudo de novos produtos para controlar tais organismos.

As mudanças que o paradigma produtivo ocasiona sobre saúde e o ambiente no meio rural do Brasil devem ser considerados. De acordo com Castro Neto et al. (2010), estudos comprovam que os agrotóxicos contaminam os alimentos, o meio ambiente e

causam danos à saúde humana, sendo que "a contaminação química associada aos processos produtivos se caracteriza como um dos mais complexos problemas de saúde pública e ambiental no país" (Peres, 2009, p. 2002).
A crítica ao uso dos agrotóxicos causa progressivamente o aumento de procura da agricultura orgânica, que está em ascensão atualmente. Com início na década de 1970, hoje a agricultura orgânica ou agro ecológica pode representar uma estratégia competitiva frente às grandes propriedades agroexportadoras, e é considerada uma saída para a sustentabilidade ecológica (Castro Neto et al., 2010).

Há cerca de 50 anos, os químicos e os entomólogos estudam os sistemas de defesa e comunicação dos insetos e, hoje, usam esses conhecimentos para o controle de pragas da agricultura, porque estas estão cada vez mais resistentes aos inseticidas sintéticos. E ainda porque esses inseticidas, além dos danos causados ao meio ambiente, são prejudiciais aos mamíferos – em especial, aos humanos. Só no Brasil, insetos-praga são responsáveis pela perda, por ano, de mais de 20 milhões de toneladas de alimentos e pela intoxicação de muitos agricultores. Quanto mais os cientistas souberem sobre o comportamento dos insetos, mais fácil será controlá-los. Entretanto, só o tempo dirá se os feromonios serão os pesticidas do futuro. Em um exercício de imaginação, podemos visualizar formigas seguindo, uma atrás da outra, para um incinerador onde foi colocado o feromônio de trilha, usado por elas para marcar o caminho até o formigueiro.

A crítica ao uso dos agrotóxicos causa progressivamente o aumento de procura da agricultura orgânica, que está em ascensão atualmente. Com início na década de 1970, hoje a agricultura orgânica ou agro ecológica pode representar uma estratégia competitiva frente às grandes propriedades agroexportadoras, e é considerada uma saída para a sustentabilidade ecológica (Castro Neto et al., 2010).

4.2 – DEFINIÇÃO DOS TERMOS PESTICIDAS, PRAGUICIDAS E AGROTÓXICOS

Existem vários definições para pesticidas, por vários autores ou instituições, mas de uma maneira geral convergem no sentido de controle de agentes que causam prejuízos aos processos produtivos:

Segundo Souza Cruz (1989), agrotóxicos são produtos ou substâncias oriundas de

processos físicos, químicos ou biológicos. São destinados ao controle de pragas prejudiciais à saúde, setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agropecuários, pastagens, culturais florestais, meio urbano e industrial.
Os pesticidas podem ser definidos como substâncias com propriedades letais que podem ser utilizados para eliminar ou controlar um organismo, interferindo em seu processo reprodutivo. Em relação a sua função, todos têm a mesma ação comum, que é bloquear os processos metabólicos vitais dos organismos para os quais são tóxicos.

Outro termo ainda pode ser utilizado com esta finalidade, os agrotóxicos, que no sentido geral, inclui todos os compostos químicos utilizados na agricultura, com a finalidade de eliminar, controlar, destruir e impedir a proliferação dos mais variados tipos de pragas (BAIRD, 2002; PEIXOTO, 2007; RIVEROS, 2012). Os praguicidas, segundo a Organização para Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO), são produtos químicos ou quaisquer substâncias ou mistura de substâncias destinadas à prevenção, à destruição ou ao controle de qualquer praga, incluindo os vetores de doenças humanas ou de animais, que causam prejuízo ou interferem de qualquer outra forma na produção, elaboração, armazenagem, transporte ou comercialização de alimentos, para os homens ou os animais, de produtos agrícolas, de madeira e produtos da madeira, ou que podem ser administrados aos animais para combater insetos, aracnídeos ou outras pragas dentro ou sobre seus corpos.

4.3 – CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS.

A classificação pode obedecer a diversos critérios, como quanto a finalidade, o grupo químico, a origem química (orgânico, inorgânico), nível tóxico (DL50)

Segundo a Organização Mundial da Saúde (2005) e o Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos (OPAS/OMS, 1996) os pesticidas podem ser classificados das seguintes formas:

4.3.1 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO À FINALIDADE

Existem três tipos principais de pesticida, de acordo com Peixoto (2007): Os Fungicidas, que são utilizados para destruir ou inibir a ação de fungos que atacam geralmente as plantas, sendo muito comum na agricultura convencional a utilização de

fungicidas sintéticos e por ser um produto muito tóxico e perigoso, apresenta sérios riscos ao homem e ao meio ambiente.

Os herbicidas, que são produtos utilizados para o controle de ervas daninhas que se inserem nas plantações, competindo por água, luz e nutrientes, reduzindo a safra e a qualidade, servindo também como habitat para pragas e doenças. O uso de herbicidas é eficaz com rápida ação e custos mínimos, mas são todos tóxicos para os seres humanos, mesmo que em alguma escala.

E por fim, os inseticidas, utilizados para eliminar insetos em geral, com ação expandida para larvas e ovos principalmente. Este é o tipo mais comum e encontrado desde em residências e indústrias.

Essas três categorias descritas acima, apresentam segundo Baird, (2002) o maior volume de uso, estimado em torno de bilhões de quilogramas de pesticidas usados anualmente apenas na America do Norte.

Os pesticidas podem ser ainda classificados como: acaricidas (para o controle ácaros), bactericidas (para o controle de bactérias), nematicidas (para o controle de nematóides), raticidas (para o controle de ratos), formicidas (para controlar formigas), moluscicidas (papa o controle de moluscos), algicida (para o controle de algas) (FERNANDO e DUARTE, 2011).

Classificação dos agrotóxicos segundo o organismo que controlam

Grupo de Pesticidas	Peste controlada
Acaricidas	Acaro
Avecidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticida	Carrapato
Columbicida	Pombo
Cupinicida	Cupin
Formicida	Formiga
Fungida	Fungos
Inseticida	Inseto
Larvicida	Larvas
Herbicida	Ervas daninhas
Raticidas	Roedores
Nematicidas	Vermes

4.3.2 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO À ORIGEM

Nesta classificação, podem ser originados a partir de compostos orgânicos e inorgânicos.

4.3.2.1 – ORGÂNICOS

Após as descobertas que os sais inorgânicos utilizados antigamente eram extremamente tóxicos para o ser humano, então aos poucos foram sendo introduzidos compostos orgânicos, que dentre os tipos existentes, tem-se (VILARINHO, 2011):

● **Sintéticos:** São produtos à base de carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados, e clorofosforados e constituem a maior classe de pesticidas utilizados, com a maior atividade fisiológica.

● **Origem vegetal:** À base de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona.

4.3.2.2 – INORGÂNICOS

Os pesticidas inorgânicos e organometálicos são em sua maioria extremamente tóxicos para os seres humanos e mamíferos, no que diz respeito à dosagens necessárias para torná-los pesticidas eficientes e são constituídos à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco (BAIRD, 2002; PEIXOTO, 2007), flúor, enxofre e dióxido de sílica, este obtido de fósseis de algas diatomáceas. Entre os produtos ainda em uso, cita-se o enxofre, como fungicida e acaricida, o ácido bórico utilizado em iscas para o controle de baratas e o dióxido de sílica no controle de pragas primárias e secundárias de grãos armazenados. As minúsculas partículas deste produto adsorvem a camada protetora de cera que recobre o corpo dos insetos, provocando perda de água e consequente desidratação e morte entre dois e 14 dias após a exposição.

4.3.3 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO GRUPO QUIMICO

A estrutura química desses compostos são classificadas e organizadas nos seguintes grupos:

4.3.3.1 – ORGANOCLORADOS

Os organoclorados tiveram ampla utilização na agricultura até a década de 1970. Possuem baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em solventes orgânicos e em geral possuem baixa pressão de vapor e alta estabilidade química, sendo o motivo para a lenta biodegradação. A maioria são poluentes orgânicos persistentes que se caracterizam por longos ciclos de vida no ambiente e por serem transportados a longas distâncias (MARASCHIN, 2003; SÁ *et al,* 2012).

Possuem efeitos bastante significativos no funcionamento do organismo animal, em particular sobre os sistemas neurológicos, interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos no sistema imunológico e endócrino. Tais compostos são bioacumulativos, facilmente encontrados nos tecidos graxos dos seres vivos e persistentes no ambiente (BAIRD, 2002; BRAGA; 2012).

Braga (2012) relata ainda que os organoclorados podem ser classificados estruturalmente em cinco tipos: hexaclorooctahidronaftalenos (aldrin, dieldrin e endrin), canfenos clorados (endossulfan, clordano, heptaclor, toxafeno), difeniletanoclorados (DDT, DDD, docofol e metoxiclor), cicldienos e hexaclorociclohexano.

Todos estes compostos podem ser absorvidos através da pele, do trato digestivo e do respiratório. A absorção pode ser modificada pelo veículo (solventes), pela presença de gorduras e pelo estado físico do praguicida. O DDT é o menos absorvido pela pele; já o dieldrin é muito bem absorvido. A volatilidade destes compostos é limitada, mas partículas suspensas no ar podem ser inaladas e/ou ingeridas e absorvidas. São altamente lipossolúveis, sendo distribuídos e depositados no tecido adiposo. A maioria dos organoclorados são indutores das enzimas do sistema microssomal hepático, interferindo em seu próprio metabolismo e no de outras substâncias químicas e medicamentos que utilizam o mesmo sistema enzimático, acarretando efeitos às vezes deletérios para o organismo. (Alonzo e Correa)

A maioria dos organoclorados são declorinados, oxidados e posteriormente conjugados. A principal via de eliminação é a biliar, porém quase todos têm produtos de biotransformação quantificáveis na urina. O DDT, após a biotransformação para DDA, é eliminado na urina, e, nos casos de ingestão de grandes quantidades, é excretado sem alterações nas fezes. Vale ressaltar que muitos dos compostos não-biotransformados são reabsorvidos no intestino (circulação enterohepática), retardando, portanto, a excreção nas fezes. (picanço, 2010)

Os inseticidas organoclorados e são estimuladores do sistema nervoso central. Atuam alterando as propriedades eletrofisiológicas da membrana dos neurônios e das enzimas relacionadas como a Na^+-ATPase e K^+-ATPase, modificando a cinética do fluxo dos íons Na^+ e K^+. Além disso, promovem distúrbios no transporte do Ca ou na atividade da Ca^{2+}, Mg^{2+} -ATPase. Além disso, vários organoclorados como DDT/DDE e clordano, são considerados desreguladores endócrinos, ou seja, tem a capacidade de interferir com o desenvolvimento e função dos tecidos e órgãos e, portanto, podem alterar a susceptibilidade a diferentes tipos de doenças ao longo da vida das populações expostas. (Alonzo e Correa)

4.3.3.2 – ORGANOFOSFORADOS

Os organofosforados, segundo Savoy (2011), são ésteres amido ou tiol derivados do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico, sendo utilizados como acaricida, fungicida, inseticida e nematicida, tendo como mais relevantes para o uso no combate à pragas, os Diclorvós (DDVP), Temefós e Clorpirifós.

Seu efeito em mamíferos, manifesta se principalmente por lacrimejo, salivação, sudorese, diarreia, tremores e distúrbios cardiorrespiratórios. Estes últimos são decorrentes de bronco constrição, aumento das secreções brônquicas e bradicardia, bem como de depressão do sistema nervoso central, sendo as principais causas de morbidez e mortalidade por estes produtos. (VALENTE, 2012).

Representam uma periculosidade à saúde de quem aplica e a outros que possam entrar em contato com os mesmos. A intoxicação por essas substâncias pode ocorrer por exposição via inalação, ingestão ou absorção direta. Como os organoclorados, os organofosforados são lipossolúveis, porém decompõem-se dentro de dias ou semanas, e por esta razão é raramente encontrado na cadeia alimentar (MARASCHIN, 2003).

Os organofosforados e os carbamatos exercem sua ação principalmente através da inibição enzimática, o que determina a sua toxicidade. As colinesterases pertencem ao grupo das enzimas B-esterases, que reagem com os compostos organofosforados, ficando firmemente e, em alguns casos, irreversivelmente fosforiladas e, portanto, inibidas nesse processo. A acetilcolinesterase tem dois sítios ativos: um sítio aniônico e um sítio esterásico. Os organofosforados se unem somente no sítio esterásico, onde o fósforo forma uma união covalente e estável, dando lugar ao ácido éster-fosfórico (enzima fosforilada). Na presença de alguns inibidores, este ácido é hidrolisado lentamente, levando dias ou semanas, e, com outros compostos, a reação de

esterificação é virtualmente irreversível, podendo durar meses, sendo determinada pelo tempo requerido para a síntese de novas moléculas de acetilcolinesterase. (Alonzo e Correa)

4.3.3.3 – CARBAMATOS

São compostos derivados ácidos carbâmico, H2NCOOH e foram introduzidos na década de 50, como inseticidas. Eles podem contaminar águas superficiais de forma direta ou indireta, por resíduos industriais ou derramamentos acidentais, embora seu nível de perigo no ambiente seja limitado (MARASCHIN, 2003).

Segundo Vilarinho (2011), sua toxicidade é considerada aguda média e por degradarem-se rapidamente, não são bioacumulativos e seu efeito tóxico atua no sistema nervoso interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos. Possuem como representantes principais o Aldicarb, Carbaril, Carbofuram, Metomil, Propoxur, entre outros.

Os carbamatos reagem com esterases e são hidrolisados por elas. Existe inibição da enzima acetilcolinesterase, mas a reativação é rápida e espontânea. Este processo ocorre primeiramente, formando um complexo reversível carbamato-acetilcolinesterase, seguido da reação de carbamilação irreversível da enzima, e, finalmente, a decarbamilação, por hidrólise, sendo liberada a acetilcolinesterase original e o carbamato fica dividido e sem atividade anticolinesterase. (Alonzo e Correa)

4.3.3.4 – TRIAZINAS

São compostos que fazem parte de uma classe de herbicidas, sendo amplamente utilizado no controle de ervas daninhas no Brasil. As Triazinas são bastante tóxicas e persistentes no ambiente, principalmente em leitos ou corpos d'água com grande potencial carcinogênico para o homem, segundo as pesquisas de Patussi & Bündchen (2013).

O produto mais utilizado oriundo das Triazinas é a Atrazina, sendo o herbicida mais utilizado mundialmente, possuindo amplo espectro de ação, inclusive à folhas largas. Sua descoberta ocorreu no começo da década de 50, através da empresa Geicy Química, e sua divulgação ocorreram dez anos depois, quando foi lançada no mercado (KUSSUMI, 2007).

4.3.3.5 – PIRETRÓIDES

Os piretróides são um grupo de inseticidas sintéticos, introduzido no mercado na década de 1970, que surgiu de outra classe de praguicidas, as piretrinas naturais ou piretrum, é

uma das classes de inseticidas mais utilizadas na agricultura, de acordo com Santos, Areas e Reyes (2007), devido a sua baixa toxicidade, acabando por ser uma alternativa ao uso dos organoclorados, proibido no Brasil na década de 80 e ao uso também dos carbamatos e organofosforados, por serem bastante tóxicos. Possuem pouco impacto ambiental e um amplo espectro de ação contra diversos tipos de insetos. Embora, segundo os estudos de Montanha e Pimpão (2012), sua utilização deva ser feita com bastante cautela, pois já tem comprovado os efeitos tóxicos que podem acometer a invertebrados, como peixes, por exemplo.

Tanto as piretrinas como os piretróides são prontamente absorvidos por via oral e, em pequena quantidade, por via dérmica. Após a absorção, distribuem-se rapidamente no organismo. A alta lipossolubilidade e a presença de uma glicoproteína transportadora favorecem a entrada dos piretróides no cérebro. As piretrinas e os piretróides são tóxicos seletivos e potentes do canal de sódio. É reconhecida sua ação rápida nas piretrinas e seus derivados, induzindo uma paralisia temporária (knockdown) principalmente nos insetos voadores. Os piretróides prolongam a corrente de sódio durante o potencial de ação. O tempo médio de abertura do canal de sódio fica aumentado, a amplitude e a duração dos potenciais de ação são pouco afetados, porém, há um fluxo de inativação anormal. Em suma são neurotóxicos para insetos e mamíferos. (Alonzo e Correa)

Segundo ainda Alonzo e Correa, a interação com os canais de sódio não é o único mecanismo de ação proposto para os piretróides. Outros mecanismos são: antagonismo ao ácido g-aminobutírico (GABA), estimulação dos canais de cloro modulados pela proteína-kinase C, modulação da transmissão colinérgica nicotínica, aumento da liberação de noradrenalina e ações no íon cálcio.

4.3.3.6 – CLOROACETAMIDAS

Pertencentes a classe dos herbicidas, este tipo de agrotóxico é usado principalmente em plantações de milho e soja, tendo como principais compostos desta classe o, alaclor, metalaclor e o propalaclor (MARASCHIN, 2003).

As cloroacetamindas são inibidoras de crescimento do meristema apical e da raiz de ervas daninhas, que por sua sensibilidade aos compostos são mortas antes da emergência (KARAM, *et al*, 2003).

4.3.3.7 – NEONICOTINÓIDES

Os neonicotinóides são uma classe de inseticida derivados melhorados da nicotina. A

primeira vez que foi demonstrada a capacidade inseticida destes compostos foi em 1972, sendo a base deste estudo um derivado heterocíclico do nitrometileno. Este trabalho resultou na descoberta da nitiazina, composto que nunca foi comercializado como inseticida, mas que serviu de composto líder para a síntese de todos os neonicotinóides. O uso de alguns membros da família dos neonicotinóides foi proibida na Comunidade Europeia e outros países, após estudos evidenciarem correlações com o desaparecimento de colônias de abelhas.

Estes compostos normalmente são muito pouco tóxicos devido à sua grande seletividade para os receptores nicotínicos dos insetos, mas mesmo assim apresentam alguns problemas para outros seres vivos: o tiaclopride e tiametoxam são potenciais carcinogénios humanos; a acetamiprida, o imidaclopride e o tiaclopride são os mais tóxicos para as aves, enquanto que o tiaclopride é o mais tóxico para os peixes; muitos neonicotinoides são tóxicos para as abelhas.

A toxicidade dos neonicotinoides para os mamíferos é devida a uma ação a nível central destes compostos, dado que, os sintomas, quando existe envenenamento, são semelhantes aos provocados pela nicotina. (Picanço, 2010)

Apresentam absorção escassa pela via cutânea. No trato gastrintestinal, a absorção chega a 92%. Tem distribuição no organismo e alcança pico plasmático em 2,5 horas. Ocorre biotransformação hepática por reações de oxidação, conjugação e hidroxilação. são excretados preferencialmente pelos rins. imitam a acetilcolina e competem com ela pelos seus receptores nicotínicos na membrana pós-sináptica. A ativação dos receptores de acetilcolina é prolongada de modo anormal, causando hiperexcitabilidade do sistema nervoso central devido à transmissão contínua e descontrolada de impulsos nervosos. (Alonzo e Correa)

4.3.3.8 – ORGANOSSULFURADOS

Os organosulfurados são compostos que possuem ‘S’ centralmente à molécula. São acaricidas específicos bem eficientes (e.g. Propargite (Omite)) que agem sobre todas as fases de desenvolvimento de ácaros , desde a fase ovo até adulto). (Picanço, 2010).

4.3.3.9 – FENILPIRAZÓIS

Fenilpirazóis são aminas aromáticas e heterocíclicas, de desenvolvimento

recente, e atuam como venenos axônicos. O fipronil é o principal produto no Brasil sendo usado contra formigas cortadeiras e carrapatos. (Picanço, 2010)
Extremamente ativo, o fipronil atua no sistema nervoso central do inseto inibindo o receptor do ácido gama aminibutírico (GABA). O sistema receptor-GABA, responsável pela inibição da atividade neural anormal, previne o estímulo excessivo dos nervos. Quando a função desse sistema regulador é bloqueada pelo fipronil ocorre hiperexcitação neural e conseqüentemente a morte do inseto (PAN, 2005).

O fipronil sofre degradação lenta em água e sedimentos em condições anaeróbias, com tempo de meia-vida variando entre 116 e 130 dias. É estável à hidrólise em pH moderadamente ácido a neutro. Em condições aeróbicas degrada-se lentamente mediante oxidação, redução e hidrólise (meio alcalino).Quando exposto a luz, o composto sofre fotodegradação e sua meia-vida é de 3,6 horas em água e 34 dias em solo argiloso. Produz diversos metabólitos (produtos da fotodegradação), dentre os quais o fipronil–dissulfinil que é extremamente estável e mais tóxico que o composto original (NPTN, 2005).
O fipronil é absorvido pelo trato gastrointestinal e rapidamente metabolizado. A concentração máxima do fipronil no sangue ocorre de 4 a 6 horas após sua ingestão e começa a declinar lentamente (processo de eliminação lento). A excreção do fipronil e de seus metabólitos ocorre principalmente pelas fezes e em menor quantidade pela urina (FIPRONIL..., 2005).

4.3.3.10 – JUVENÓIDES E ANTI-HJ

Juvenóides: produtos análogos ou derivados do hormônio juvenil (juvenóides) que interferem na muda dos insetos, principalmente para a fase adulta, gerando estágios ninfais anômalos; exemplos: metopreno, quinopreno, fenoxicarbe e piriproxifem
Anti-HJ: são produtos que antagonizam a ação do hormônio juvenil causando metamorfose precoce em insetos (e.g. precoceno)
Ecdisteróides: agonistas de ecdisona que imitam sua ação (e.g. acilhidrazinas: tebufenozide e metoxifenozide). (Picanço, 2010).

4.3.4 – CLASSIFICAÇÃO QUANTO À TOXIDADE

A toxicidade é medida em miligramas por quilo e é classificada como DL50. Na DL50,

quanto maior o número menos tóxico é o inseticida e quanto menor o número mais tóxico. Ex1: DL50 = 5000 miligramas/kg. Esse é um inseticida com auto grau de segurança. Ex2: DL50 117 miligramas por Kg, trata-se de um pesticida tóxico.
A DL50 é a quantidade de uma determinada substância que é necessário ingerir ou administrar para provocar a morte a pelo menos 50% da população em estudo. Geralmente expressa-se em mg/kg.
A toxicidade da maioria dos defensivos é expressa em termos do valor da Dose Média Letal (DL50), por via oral, representada por miligramas do produto tóxico por quilo de peso vivo, necessários para matar 50% de ratos e outros animais-testes.
A classificação dos pesticidas foi obtida de acordo os resultados de estudos e testes feitos em laboratório, objetivando estabelecer um limite chamado dosagem letal de 50%, (DL50), sendo esta quantidade, a suficiente para matar os animais testados nos experimentos (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012).
Com isso, os pesticidas podem ser classificados em quatro classes distintas, de acordo com as cores dos rótulos, todas definidas por lei:

- Classe I: **Rótulo Vermelho** – São os compostos químicos extremamente tóxicos, de grande risco a saúde humana e ao meio ambiente. Como exemplos, tem-se o grupo dos clorados, os clorofosforados.
- Classe II: **Rótulo Amarelo** – De toxicidade alta para os seres humanos. Possui os Carbamatos como exemplos.
- Classe III: **Rótulo Azul** – são substâncias consideradas de toxicidade mediana para a saúde humana. Como exemplo, os organofosforados.
- Classe IV: **Rótulo Verde** – são os produtos pouco tóxicos para os seres humanos. Os piretróides são exemplos.

4.4 – MECANISMOS DE AÇÃO DOS PESTICIDAS

O mecanismo de Ação de um pesticida descreve seu impacto nos processos bioquímicos chave (local de ação primário) responsáveis por seus efeitos no desenvolvimento da praga e o modo ação descreve o conjunto das alterações de processos bioquímicos e fisiológicos afetados em consequência do local de ação primário afetado, que culminam com a morte da praga. A importância de seu conhecimento esta na compreensão do funcionamento que permite melhor adequação do emprego do pesticida e interpretação

dos resultados, também facilita o conhecimento do pesticida quanto ao seu enquadramento nos grupos de mecanismo de ação, ainda permite prevenir o surgimento de ervas resistentes pela rotação dos mecanismos de ação. (DFS 1000, 2008)

4.4.1 – Sistema nervoso de insetos

O sistema nervoso é formado por células nervosas ou neurônios, que são formados pelo corpo celular**. As** terminações ramificadas, chamadas dendritos, onde é recebido o estímulo nervoso, e uma região alongada chamada axônio, que possui arborizações terminais por onde são transmitidos os estímulos nervosos. Os gânglios são agregações de neurônios e a agregação e interconexão dos gânglios forma o sistema nervoso central. O remanescente do sistema nervoso é chamado sistema nervoso periférico. A função do sistema nervoso é transmitir informações ao corpo por meio de impulsos. O estímulo nervoso é conduzido eletricamente ao longo do axônio e quimicamente entre neurônios. (Guedes e Vilela)

4.4.2 – Eventos axônicos na condução do estímulo excitatório

A membrana do axônio é permeável a K^+ quando em repouso e impermeável a Na^+, portanto a membrana do axônio permanece polarizada no estado de repouso com potencial próximo ao potencial de equilíbrio do K^+ (-50 a -70 mV). Mediante estímulo, os canais de K da membrana se fecham e os de Na se abrem permitindo um fluxo de Na para o interior da célula despolarizando-a até atingir um potencial próximo ao potencial de equilíbrio do Na. Quando esse "potencial de ação" é atingido no desencadeamento de um estímulo, os canais de Na se fecham novamente e os K vão lentamente se abrindo até ser restabelecido o potencial elétrico de repouso (membrana polarizada). A bomba de Na-K transporta o excesso de Na do interior para o exterior do axônio, e K do exterior para o interior do mesmo restabelecendo o equilíbrio químico da célula no estado de repouso. O impulso transmitido se propaga ao longo do axônio até atingir a extremidade do mesmo, onde a transmissão passa de elétrica a química diferença de potencial. (Guedes)

4.4.3 – Eventos sinápticos na condução do estímulo excitatório

A sinapse é a fenda que separa duas células nervosas intercomunicantes. A transmissão de um impulso nervoso deve atravessá-la para que se propague, o que é conseguido através da liberação de neurotransmissores na membrana pré-sináptica. Esses

neurotransmissores migram pela fenda sináptica e atingem receptores específicos na membrana pós-sináptica onde desencadeiam novos potenciais de ação. Canais de Ca^{2+} na membrana pré-sináptica modulam a liberação das vesículas com neurotransmissor na sinapse. Os principais neurotransmissores em insetos, de importância para o controle químico deles são:

A acetilcolina, que é um neurotransmissor de excitação, presente no sistema nervoso central de insetos.

O Glutamato, neurotransmissor de excitação, presente em junções neuromusculares.

Octopamina, neurotransmissor de excitação, associado a neurônio dorsal mediano despareado.

O **ácido gama aminobutírico (GABA)**, que é um neurotransmissor inibitório, presente no sistema nervoso central de insetos e junções neuromusculares. Este estímulo inibitório leva a uma hiperpolarização da membrana do axônio através do fluxo de íons Cl^- para o interior da membrana do axônio via canais de Cl. O efeito inibitório bloqueia o excitatório e o neurotransmissor envolvido em sinapses inibitórias é o GABA (Guedes e Vilela)

4.4.4 – Pesticidas que agem nos canais de sódio

DDT e análogos e os piretróides (tipo I e II) se ligam a uma das subunidades dos canais de sódio modificando individualmente estes e mantendo-os abertos por período mais longo de tempo. Aumento do período de abertura dos canais de sódio leva a um aumento do fluxo de sódio para o interior da membrana e a prolongação da fase de despolarização após o pico do potencial de ação que é atingido normalmente. Potenciais de ação repetitivos são desencadeados quando a despolarização atinge um limite. Os insetos eventualmente morrem devido à hiperexcitação. Este é o sítio principal de ação de DDT e piretróides que, também agem em outros sítios (secundários) como o sistema GABA, receptores de ACh ativados por cálcio e ainda interferem com a função reguladora do cálcio. (Guedes)

4.4.5 – Pesticidas que Agem nos Receptores Sinápticos

4.4.5.1 – Pesticidas que agem nos receptores de acetilcolina (AChR)

Nicotina e cloronicotinóis (p.e. Imidaclopride e acetamipride). Estes inseticidas imitam o neurotransmissor ACh e competem com ele pelos seus receptores (são agonistas da

ACh, ou seja, imitam sua ação apesar de possuírem fórmulas estruturais bem distintas do composto original). Contudo, ao contrário da ACh, nem nicotina e nem o imidaclopride são susceptíveis a hidrólise enzimática pela acetilcolinesterase e a contínua interação entre nicotina (ou cloron icotinóis) e os AChR leva a hiperexcitação do sistema nervoso causando perda da coordenação muscular, convulsões e finalmente à morte por falha respiratória (no caso de vertebrados). Em insetos, ao contrário de vertebrados, esses inseticidas agem em gânglios do sistema nervoso central, pois não há AChR no sistema nervoso periférico de insetos. (Guedes e Vilela)

Spinosinas são toxinas constituintes do inseticida spinosade que também atuam nos AchR como moduladores destes, levando a abertura de canais iônicos e a condução do estímulo nervos o. Seu sítio de ligação no AchR parece ser distinto do da nicotina e cloronicotinóis. (Guedes e Vilela)

Nereistoxina e derivados também sua ação nos AChR. Eles, ao contrário dos inseticidas nicotinóides, agem como antagonistas (parciais) da ACh competindo com ela por seus receptores e inibindo os mecanismos de aumento da condutância dos íons de Na e K na membrana pós-sináptica. Esses inseticidas paralisam os insetos, sem excitação, e bloqueiam a transmissão sináptica. (Guedes e Vilela)

4.4.5.2 – **Pesticidas que agem nos receptores de glutamato**

O **L-glutamato** é o neurotransmissor excitatório em junções neuro musculares de insetos. Existem alguns inibidores competitivos que inibem a despolarização, induzida por glutamato, em membranas pós-sinápticas. Contudo, não existem ainda produtos comerciais que tenham como sítio de ação os receptores de glutamato. (Guedes)

4.4.5.3 – **Pesticidas que agem nos receptores de octopamina**

A octopamina é um neurotransmissor excitatório presente no sistema nervoso central e periférico de insetos. Receptores de octopamina foram subdivididos em três grupos em termos de suas características farmacológicas: OA1, OA2A e OA2B. Os receptores de octopamina são os sítios primários de ação das formamidinas como clordimeforme e amitraz. Esses compostos agem como agonistas da octopamina

Ligando se a seus receptores e aumentando o estado de excitação do organismo alvo. Estes inseticidas tem ainda importante ação como disrruptores comportamentais, característica importante no controle de lagartas, ácaros e carrapatos. (Guedes)

4.4.5.4 – **Pesticidas que agem nos receptores do GABA**

Mecanismo de ação do BHC, ciclodienos e fenilpirazóis: BHC e ciclodienos ligam-se ao sítio de ligação dos receptores/canais GABA individuais induzindo uma rápida mudança conformacional do canal para o estado não sensibilizado suprimindo o fluxo de Cl para o interior da membrana e levando os insetos à eventual morte por hiperexcitação. Os sítios exatos de ligação do BHC e ciclodienos ainda não são conhecidos. Fenilpirazóis são antagonistas competitivos do GABA ligando-se a seus receptores à semelhança de BHC e ciclodienos. Fipronil por exemplo apresenta baixa resistência cruzada a dieldrim em baratas (*Blattella germanica*). Eles se ligam de forma irreversível aos receptores/canais GABA ou se ligam a um sítio distinto nestes canais. (Guedes)

Mecanismo de ação das avermectinas e milbemicinas: Ambos os grupos são agonistas do GABA ligando-se aos receptores dele e estimulando o fluxo de Cl para o interior da membrana. Essa ação acaba por levar a um bloqueio na transmissão do estímulo nervoso, imobilização e paralisia, seguidas por eventual morte do organismo. O sítio exato de ação desses inseticidas ainda não é conhecido, mas eles também agem diretamente sobre os canais de Cl aumentando o fluxo deste íon para o interior da membrana. (Guedes)

4.4.6 – Pesticidas inibidores da Acetilcolinesterase (AChE)

Os Fosforados imitam a estrutura da ACh (estruturas complementares com o centro catalítico da AChE). O grupo fosfato ataca o sítio esteárico da enzima e o resto da molécula é alinhado por interação com outros grupos laterais de aminoácidos da área catalítica da enzima. Fosforilam a enzima ao invés de acetilar e a enzima fosforilada é muito lentamente hidrolisada à sua forma ativa porque a ligação fósforo-oxigêneo é muito mais forte que a ligação carbono - oxigênio da enzima acetilada. São necessários cerca de 80 min para a desfosforilação de metade das moléculas de AChE fosforiladas por dimetilfosfatos, e 8 a 10 horas para dietilfosfatos. Fosforados efetivamente envenenam a enzima por fosforilação e consequente bloqueio da eficiente hidrólise da ACh, que se acumula nas sinapses continuando a interagir com seus receptores levando a hiperexcitação do sistema nervoso. Essa hiperexcitação leva a perda da coordenação muscular, convulsões, e finalmente a morte por falha respiratória em vertebrados.

O mecanismo de ação de **carbamatos** é similar ao de fosforados, a taxa de quebra hidrolítica da enzima carbamilada é intermediária entre a da enzima acetilada e a fosforilada. O tempo médio de descarbamilação é de cerca de 20 min. (Guedes e Vilela)

4.4.7 – Pesticidas Reguladores de Crescimento

4.4.7.1 – Inibidores da formação de cutícula

A Quitina é um polissacarídeo formado por unidades de N -acetil-glucosamina com algumas Dglucosaminas ligadas por ligações glicosídicas do tipo B-1,4. A biossíntese de quitina envolve um processo de polimerização catalisado pela enzima quitina sintetase. Existem vários pesticidas que interferem na formação de cutícula, como ureias substituídas que interferem no transporte de UDP- N - ac etilglucosamina pela biomembrana e também afetam o metabolismo de e cdisteróides; a buprofezina que interfere na deposição de cutícula e afeta metabolismo de ecdisteróides; a nikkomicina e DU 1911 que bloqueiam síntese de quitina. (Guedes)

4.4.7.2 – Pesticidas que agem nos hormônios reguladores do crescimento

Pesticida a base de **juvenóides,** são substancia análogas aos hormônios juvenis (HJ) e imitam estes, cujo efeito principal se da durante muda de larva a pupa (metamorfose incompleta) e afetam o sistema endócrino levando a morfogênese anormal, por exemplo, o metopreno que inibe liberação de PTTH do cérebro, inibe atividade da glândula protoráxica no início do ultimo estado larval, mas a estimula antes da pupação. Pesticidas **anti-HJ** tem efeito antagônico ao hormônio juvenil e competem por receptores de HJ, causando injúria aos 'corpora allata' (glândulas produtoras de HJ) ou interferem na síntese de HJ, Poe exemplo imidazoles e butóxido de piperonila. Pesticidas **ecdisteróides,** interferem no processo muda imitando a ecdisona, o hormônio de muda, como exemplo temos o tebufenozide e ometoxifenozide. (Guedes e Vilela)

4.5 – PESTICIDAS HERBICIDAS: MECANISMOS DE AÇAO

Para identificar herbicidas é útil agrupá-los de acordo com seu mecanismo de atuação nas plantas e sua estrutura química básica. De forma geral, herbicidas que pertencem à mesma família química apresentam sintomas similares nas plantas susceptíveis, embora existam exceções à regra. Também pode haver forte similaridade nos sintomas mostrados pelas plantas entre herbicidas de famílias químicas diferentes, mas que apresentam o mesmo mecanismo de ação. (OLIVEIRA JR, 2011)

4.5.1 – Mimetizadores da auxina

Os herbicidas auxínicos, em plantas dicotiledôneas sensíveis, induzem mudanças

metabólicas e bioquímicas, podendo levá-las à morte. O metabolismo de ácidos nucleicos e os aspectos metabólicos da plasticidade da parede celular são seriamente afetados. Esses produtos interferem na ação da enzima RNA-polimerase e, consequentemente, na síntese de ácidos nucleicos e proteínas. Induzem intensa proliferação celular em tecidos, causando epinastia de folhas e caule, além de interrupção do floema, impedindo o movimento dos fotoassimilados das folhas para o sistema radicular. O alongamento celular parece estar relacionado com a diminuição do potencial osmótico das células, provocado pelo acúmulo de proteínas e, também, mais especificamente, pelo efeito desses produtos sobre o afrouxamento das paredes celulares. Essa perda da rigidez das paredes celulares é provocada pelo incremento na síntese da enzima celulase. Após aplicações desses herbicidas, em plantas sensíveis, verificam-se rapidamente aumentos significativos da enzima celulase, especialmente da carboximetilcelulase (CMC), notadamente nas raízes. Devido a esses efeitos ocorre epinastia das folhas, retorcimento do caule, engrossamento das gemas terminais, destruição do sistema radicular e morte da planta, em poucos dias ou semanas. (FERREIRA)

A seletividade pode ser dependente de diversos fatores, como: arranjo do tecido vascular em feixes dispersos, sendo estes protegidos pelo esclerênquima em gramíneas; metabolismo do 2,4-D e seus derivados - a aril hidroxilação resulta na perda da capacidade auxínica, além de facilitar a sua conjugação com aminoácidos e outros constituintes em plantas tolerantes; algumas espécies de plantas podem ainda excretar esses herbicidas para o solo através de seu sistema radicular (exsudação radicular); e o estágio de desenvolvimento da planta, no momento da aplicação do herbicida, pode garantir a seletividade de algumas auxinas sintéticas para culturas como arroz, trigo e milho. Os representantes dessa classe são: 2,4-D, picloram, triclopyr, fluroxipyr e quinclorac. (OLIVEIRA JR, 2011)

4.5.2 – Inibidores do Fotossistema I

Estes compostos, devido ao alto potencial redutor, possuem a capacidade de captar elétrons provenientes do fotossistema I, não havendo produção de NADPH+. O sítio de ação desses compostos (captura dos elétrons) está próximo da ferredoxina no fotossistema I. Os radicais livres do paraquat e do diquat não são os agentes responsáveis pelos sintomas de toxidez observados. Esses radicais são instáveis e rapidamente sofrem oxidação e redução na presença de oxigênio celular. Durante esse

processo são produzidos radicais de superóxidos. Estes superóxidos sofrem o processo de dismutação, para formarem o peróxido de hidrogênio (H2O2). Este composto, na presença de Mg, rapidamente, produz radicais hidroxila (OH*-), que promovem a degradação das membranas (peroxidação de lipídios), ocasionando o vazamento do conteúdo celular e a morte do tecido, afetando todas as plantas. Poucas horas após a aplicação desses herbicidas, na presença de luz, verifica-se severa injúria nas folhas das plantas tratadas (necrose do limbo foliar). (FERREIRA)

4.5.3 – Herbicidas Inibidores do Fotossistema II

Os pigmentos, as proteínas e outras substâncias químicas envolvidas na reação da fotossíntese estão localizados nos cloroplastos. Em condições normais, sem a interferência de inibidores fotossintéticos, durante a fase luminosa da fotossíntese, a energia luminosa capturada pelos pigmentos (clorofila e carotenóides) é transferida para um "centro de reação" especial (P680), gerando um elétron "excitado". Este elétron é transferido para uma molécula de plastoquinona presa a uma membrana do cloroplasto (Qa). A molécula da plastoquinona "Qa" transfere o elétron, por sua vez, para outra molécula de plastoquinona, chamada "Qb", também presa na proteína. Quando um segundo elétron é transferido para a plastoquinona "Qb", a quinona reduzida torna-se protonada (dois íons de hidrogênio são adicionados), formando uma plastoidroquinona (QbH2), com baixa afinidade para se prender na proteína. De maneira simplificada, a função da plastoidroquinona é transferir elétrons entre os fotossistemas II (P68O) e I (P7OO). "Muitos herbicidas inibidores do fotossistema II, derivados de triazinas e de ureias substituídas, se ligam à proteína D-1 no sítio onde se prende a plastoquinona Qb". Esses herbicidas competem com a plastoquinona "Qb" parcialmente reduzida (QbH) pelo sítio na proteína D-1, ocasionando a saída da plastoquinona e interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas. Além da competição em si pelo sítio na proteína, os herbicidas apresentam maior tempo de residência do que a plastoquinona "Qb", o que aumenta o seu efeito inibitório. A morte das plantas ocorre por outros motivos além da falta de carboidratos, em decorrência da inibição da reação luminosa da fotossíntese. As plantas suscetíveis morrem mais rapidamente quando expostas à luz após pulverizadas do que quando pulverizadas e colocadas no escuro. Além da fotoxidação da clorofila, provocando a clorose foliar, ocorrem rompimentos na membrana citoplasmática celular como consequência da peroxidação de lipídios

causada pela ação dos radicais tóxicos (clorofila triplet e oxigênio singlet). Alguns herbicidas inibidores da fotossíntese apresentam seletividade "toponômica" ou seletividade por posição, como o diuron, para a cultura do algodão e outros apresentam seletividade pela translocação diferencial das raízes para as folhas - isso ocorre devido à presença de glândulas localizadas nas raízes e ao longo do xilema, que adsorvem esses produtos, impedindo que sejam deslocados até seus sítios de ação, localizados nos cloroplastos. Também pode ocorrer o metabolismo diferencial - algumas espécies de plantas, em suas raízes ou em outras partes, metabolizam as moléculas desses herbicidas, transformando-os rapidamente em produtos não tóxicos para as plantas; como exemplo, tem se a seletividade do propanil para a cultura do arroz e do atrazine para o milho. (OLIVEIRA JR, 2011)

4.5.4 – Inibidores da PROTOX

Após a absorção e pequena translocação desses herbicidas até o local de ação, a luz é sempre necessária para a ação herbicida. O requerimento de luz para a atividade desses herbicidas não está relacionado com a fotossíntese. Com a inibição da PROTOX, a protoporfirina IX se acumula muito rapidamente em células de plantas tratadas. Essa acumulação rápida se deve ao descontrole na rota metabólica de sua síntese. A consequência do descontrole é o aumento rápido do protoporfirinogênio IX, a sua saída para o citoplasma na forma protoporfirina IX, que, na presença de luz e oxigênio, produz a forma reativa do oxigênio (oxigênio singlet), com consequente peroxidação dos lipidios da membrana celular. A seletividade ocorre basicamente pela metabolização da molécula do herbicida. A atividade desses herbicidas é expressa por necrose foliar da planta tratada em pós-emergência, após 4-6 horas de luz solar. Os primeiros sintomas são manchas verde-escuras nas folhas, dando a impressão de que estão encharcadas em razão do rompimento da membrana celular e derramamento de líquido citoplasmático nos intervalos celulares. A esses sintomas iniciais segue-se a necrose. Quando esses herbicidas são usados em pré-emergência, o tecido é danificado por contato com o herbicida, no momento em que a plântula emerge. Similarmente à aplicação em pós-emergência**,** o sintoma característico é a necrose do tecido que entrou em contato com o herbicida. acifluorfen, fomesafen, lactofene etc, fazem parte dessa classe. (OLIVEIRA JR, 2011)

4.5.5 – Inibidores do Arranjo dos Microtúbulos na mitose

Herbicidas inibidores do arranjo dos microtúbulos pertencem ao grupo das dinitroanilinas (trifluralin, pendimethalin e oryzalin). Esses produtos interferem em uma das fases da mitose, que corresponde à migração dos cromossomas da parte equatorial para os polos das células. Todos esses compostos interferem no movimento normal dos cromossomas durante a sequencia mitótica. O fuso cromático é formado por proteínas microtubulares, denominadas tubulinas. Essas proteínas são contráteis, semelhantemente à actimiosina encontrada nos músculos dos animais, sendo responsáveis pela movimentação dos cromossomas nas várias fases da mitose. As dinitroanilinas inibem a polimerização e a despolimerização dessas proteínas e, consequentemente, a formação do fuso cromático e movimentação dos cromossomas nas fases da mitose. Esses herbicidas provocam a ruptura da sequencia mitótica (prófase > metáfase > anáfase > telófase) já iniciada. O efeito direto é sobre a divisão celular, tendo como consequência o aparecimento de células multinucleadas (aberrações). Esses herbicidas inibem o crescimento da radícula e a formação das raízes secundárias, sendo eficientes apenas quando usados em pré-emergência, porque a sua ação principal se manifesta pelo impedimento da formação do sistema radicular das gramíneas. (FERREIRA)

4.5.6 – Inibidores da ALS ou AAHS:

Causam inibição da síntese dos aminoácidos ramificados (leucina, isoleucina e valina), através da inibição da enzima Aceto Lactato Sintase (ALS), interrompendo a síntese protéica, que, por sua vez, interfere na síntese do DNA e no crescimento celular.
As plantas sensíveis tornam-se cloróticas, definham e morrem no prazo de 7 a 14 dias após o tratamento. Apesar do pouco tempo de uso, diversos genótipos de espécies de plantas daninhas já adquiriram resistência aos herbicidas inibidores da ALS. Além das sulfoniluréias e das imidazolinonas, outros herbicidas, de grupos químicos diferentes, - como as triazolopirimidinas: diclosulan e flumetsulan e os piridiniltiobenzoatos: pyrithiobac e outros - apresentam o mesmo mecanismo de ação, inibindo a enzima ALS ou AAHS. (FERREIRA)

4.5.7 – Inibidores da EPSPs

Logo após a aplicação, há redução acentuada nos níveis dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano), e as plantas tratadas com esses herbicidas param de

crescer. Há também aumento acentuado na concentração de shikimato, precursor comum na rota metabólica desses três aminoácidos. O sítio de ação é a enzima EPSPsintase (5 enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintase). Glyphosate inibe a EPSPsintase por competição com o substrato PEP (fosfoenolpiruvato), evitando a transformação do shikimato em corismato. A enzima EPSPsintase é sintetizada no citoplasma e transportada para o cloroplasto onde atua; o glyphosate se liga a ela pela carboxila do ácido glutâmico (glutamina) na posição 418 da seqüência de aminoácidos. A simples redução de aminoácidos e a acumulação de shikimato não explicam a ação final do herbicida; acredita-se que a desregulação da rota do ácido shikímico resulta na perda de carbonos disponíveis para outras reações celulares na planta, uma vez que 20% do carbono das plantas é utilizado nessa rota metabólica, pois FEN, TIR e TRY são precursores da maioria dos compostos aromáticos nas plantas. O glyphosate reduz a síntese de fitoalexinas. Ocorre aumento da concentração em níveis tóxicos de nitrato, etileno, ácido cinâmico e outros compostos que aceleram a morte da planta. (FERREIRA)

4.5.8 – Inibidores da ACCase

Muitos dos estudos já realizados sobre o mecanismo de ação dos ariloxifenoxipropionatos foram feitos com o herbicida diclofop-methyl. Este herbicida é rapidamente absorvido pelas folhas e atinge os meristemas da planta, apesar de a quantidade que atinge a área meristemática ser muito pequena em relação ao que é aplicado. A translocação ocorre pelo xilema e pelo floema. A inibição da ACCase explica perfeitamente a redução no crescimento, o aumento na permeabilidade de membrana e os efeitos ultraestruturais observados nas células. Esta enzima, encontrada no estroma de plastídios, converte o Acetil Coenzima A (Acetil-CoA) em Malonil Coenzima A (Malonil-CoA) pela adição de uma molécula de CO2 ao Acetil-CoA. Trata-se de uma reação-chave no início da biossíntese de lipídios. Esta reação dosa o ritmo da biossíntese de lipídios. Em algumas horas, o crescimento de raízes e parte aérea é paralisado. O tecido meristemático em gemas e nós da planta torna-se clorótico e, depois, necrótico. Após alguns dias da aplicação, quando o tecido meristemático decai, fica aparente a disfunção de membrana. As folhas mais velhas apresentam sinais de senescência e mostram troca de pigmento. (FERREIRA)

4.5.9 – Inibidores de Pigmentos

O norflurazon é um inibidor da enzima 4-HPPD- 4hidroxifenil piruvato dioxigenase: isoxaflutole. Os herbicidas inibidores de pigmentos (izoxazolidinona e piridazinonas) agem na rota de biossíntese de carotenoides, resultando no acúmulo de phytoeno e phytoflueno, com predomínio do primeiro, que são dois precursores, sem cor, do caroteno. A produção dos novos tecidos albinos, pelas plantas tratadas, não implica que estes herbicidas inibam diretamente a síntese de clorofila. A perda da clorofila é resultado da sua oxidação pela luz, devido à falta de carotenóides que a protegem da fotoxidação. Após a síntese da clorofila, esta se torna funcional e absorve energia, passando do estado singlet para o estado triplet, mais reativo. Em condições normais, a energia oriunda da forma triplet é dissipada através dos carotenoides. Assim, quando os carotenoides não estão presentes, a clorofila que está no estado triplet não dissipa energia e inicia reações de degradação, nas quais ela é destruída. A inibição da síntese de carotenoides leva à decomposição da clorofila pela luz, como resultado da perda da fotoproteção fornecida pelos carotenoides à clorofila. Devido a esse processo, a clorofila não se mantém sem a presença dos carotenoides, que a protegem, dissipando o excesso de energia. O local de ação mais estudado é onde atua a enzima phytoeno desidrogenase. A inibição desta enzima provoca o acúmulo de phytoeno. O herbicida clomazone parece ser um pró-herbicida, que ainda não tem um sítio de ação muito bem definido. Não causa acúmulo de phytoeno, mas sim de gossipol e hemigossipol. A inibição da enzima IPP (isopentyl pirophosphato isomerase) parece ser o provável sítio de ação. Outras alterações provocadas por esses produtos são: redução da síntese proteica, perda de proplastídios e degradação dos ribossomos 70S.
A seletividade às culturas se dá pela translocação reduzida e pela destoxificação das moléculas herbicidas. A seletividade do clomazone ao algodão pode ser aumentada com adição de um inseticida organofosforado. O inseticida funciona com “safener” protetor e pode ser usado no tratamento da semente ou em aplicação no sulco de semeadura. (FERREIRA)

4.6 – PESTICIDAS ALTERNATIVOS

Apesar de ser uma atividade quase indissociável na agricultura, a utilização descontrolada, apesar das tentativas pelas agências reguladoras e pelas legislações, dos agrotóxicos precisa ser reavaliada, principalmente, se analisarmos os fatos que envolvem suas consequências na saúde humana e seus impactos ambientais, que assim como outras práticas que degradam o meio ambiente, em breve demandarão um alto

custo financeiro para uma remediação ambiental.
Algumas alternativas tem ganhado força ao longo dos anos, mas que ainda enfrentam resistência por parte dos grandes produtores. Veremos a seguir algumas que já possuem aplicabilidade reconhecida.

4.6.1 – Agricultura Orgânica

É o sistema de produção onde não há presença de agrotóxicos ou fertilizantes na agricultura e aditivos para crescimento na agropecuária. Enfatiza o cuidado com o meio ambiente e os processos biológicos, não ignorando o desenvolvimento econômico. Esse tipo de produção tem como foco a preocupação com a saúde humana, dos animais, do solo, da água e das plantas, utilizando-se de processos biológicos substituindo insumos químicos. Um exemplo é a rotação e diversificação de culturas, que leva ao desenvolvimento de inimigos naturais, ao invés da aplicação de agrotóxicos.
Santos et al. (2012) destacam que esse modelo de agricultura é uma alternativa ao desenvolvimento sustentável e vem apresentando um grande desenvolvimento nas últimas décadas, por ser vista como uma atividade de produção ecologicamente sustentável e economicamente viável em todas as escalas da produção.

4.6.2 – Controle Biológico

Na natureza existe um mecanismo natural de predação e parasitismo que regula e consequentemente evita a superpopulação de plantas e animais. Através da observação e do estudo, o homem percebeu que poderia se utilizar desse fenômeno para controlar pragas, denominando-o de controle biológico, pelo qual os próprios inimigos naturais se encarregam de conter determinadas espécies. Dessa forma, manipulando e inserindo agentes biológicos, o homem consegue controlar o organismo que esteja causando danos econômicos às plantações.
Um exemplo de sucesso de controle biológico segundo Moscardi (2007), é o controle da lagarta da soja (*Anticarsia gemmatallis*) por meio do *Baculovirus anticarsia*, inseticida natural que foi desenvolvido pela Embrapa na década de 80. Ele afirma também que é inofensivo para vertebrados – inclusive o homem, e plantas. Mata apenas o inseto infectado, que é a lagarta da soja. Giani (2011) complementa afirmando que também não polui o solo ou as águas, pois ele é inócuo, não causando impacto sobre outras espécies.
Apesar de ser uma estratégia utilizada principalmente em sistemas agro ecológico e na

agricultura convencional, também pode ter sua aplicação no controle de animais, especialmente as espécies exóticas, consideradas invasoras, pois causam perda de biodiversidade no local que se inserem, uma vez que sendo de outro habitat, seus predadores naturais estarão ausentes.

Outro exemplo é o caracol africano *Achatina fulica* (Gastropoda Achatinidae), originário da África que foi introduzido no Brasil com a proposta de desenvolver um mercado alternativo ao dos "escargots", mas que não conquistou o mercado brasileiro e a criação foi abandonada. Entretanto, por essa espécie ser hermafrodita, reproduziu-se descontroladamente e espalhou-se por todo o país. Santos (2011) utilizou o caranguejo*Ocypodequadrata* (Decapoda, Ocypodidae) como agente decontrole biológico natural do molusco.

4.6.3 – Biopesticidas

Uma alternativa para esse problema são os biopesticidas, que de acordo com a US Environmental Protection Agency (EPA), são derivados a partir de materiais naturais, tais como animais, plantas, bactérias e minerais. Um exemplo é o óleo de canola e o bicarbonato de sódio, pois tem aplicações de pesticida e são consideradas como biopesticidas.

Ainda de acordo com a EPA, Os biopesticidas se dividem em três classes principais:

- Pesticidas microbianos - consistem de um microrganismo (por exemplo, uma bactéria, fungo, vírus ou protozoários) como o ingrediente activo. Pesticidas microbianos podem controlar diversos tipos de pragas, embora cada ingrediente ativo separado é relativamente específico para a praga-alvo.
- Pesticidas botânicos Incorporados - são substâncias pesticidas que as plantas produzem a partir de material genético que tenha sido adicionado a ela. A partir da introdução de proteínas específicas no material genético de plantas, ela produz a substância que destrói a praga.
- Pesticidas bioquímicos - substâncias que ocorrem naturalmente e que controlam pragas por mecanismos não-tóxicos. Incluem substâncias como feromônios sexuais de insetos que interferem com o acasalamento, bem como uma variedade de extratos de plantas aromáticas que atraem pragas de insetos para armadilhas.

Um caso de biopesticidas de sucesso foi narrado por Thomas (2007), quando em resposta as preocupações sobre a saúde ambiental e humana na África, em 1989, foi lançado o programa LUBILOSA (Lutte contreles Biologique Locustes et les Sauteriaux)

– Luta Biológica contra o Gafanhoto Grasshopper (Insecta: Orthoptera: Acrididae), onde foi identificado uma cepa virulenta do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae*, que deu origem ao produto *Green Muscle ®,* que recebeu esse nome por causa cor verde dos seus esporos. Quando os esporos assexuados (chamados conídios) do fungo entram em contato com o corpo de um inseto hospedeiro, germinam e as hifas que emergem penetram a cutícula. O fungo passa então a desenvolver-se no interior do corpo do hospedeiro, matando o inseto ao fim de alguns dias.

Ainda segundo Thomas (2007), o produto já foi registrado em vários países, incluindo África do Sul, Zâmbia, Namíbia, Sudão, Moçambique e grande parte da África Ocidental Francesa.

4.7 – PESTICIDAS: PRINCIPAIS PROBLEMAS

De acordo com Luna et al. (2004) a falta de informação parece ser o maior efeito dos agrotóxicos sobre o meio ambiente. Desenvolvidos para terem ação biocida, são potencialmente danosos para todos os organismos vivos, todavia, sua toxicidade e comportamento no ambiente variam muito. Esses efeitos podem ser *crônicos* quando interferem na expectativa de vida, crescimento, fisiologia, comportamento e reprodução dos organismos; e/ou *ecológicos*quando interferem na disponibilidade de alimentos, de habitats e na biodiversidade, incluindo os efeitos sobre os inimigos naturais das pragas e a resistência induzida aos próprios agrotóxicos.

Sabe-se que há interferência dos agrotóxicos sobre a dinâmica dos ecossistemas, como nos processos de quebra da matéria orgânica e de respiração do solo, ciclo de nutrientes e eutrofização de águas. Pouco se conhece, entretanto, sobre o comportamento final e os processos de degradação desses produtos no meio ambiente.

A maior parte dos agrotóxicos utilizados acaba atingindo o solo e as águas, principalmente pela deriva na aplicação, controle de ervas daninhas, lavagem das folhas tratadas, lixiviação, erosão, aplicação direta em águas para controles de vetores de doenças, resíduos de embalagens vazias, lavagens de equipamentos de aplicação e efluentes de indústrias de agrotóxicos (LUNA et al., 2004).

Chaim et al. (1999) citam que entre os componentes ambientais de especial risco estão as nascentes, poços, açudes, lagos, rios, fauna e flora silvestres, solos explorados ou não para cultivo, a atmosfera e o homem. Onde um produto fitossanitário estiver em uso, existe a possibilidade de ocorrer contaminação ambiental, seja ela por acidente,

descuido, negligência ou falta de conhecimento, podendo as causas de contaminações ambientais ser devido:

- Manuseio de produtos fitossanitários em locais inadequados;
- Derramamento e escorrimento;
- Deriva (favorecida pelos dias de vento forte e temperatura alta);
- Perdas na aplicação (regulagem inadequada do pulverizador);
- Não uso de equipamentos de proteção individual (EPI's);
- Não observância do período de carência;
- Descarte incorreto de águas usadas para lavagem de equipamentos de aplicação e de proteção individual;
- Abandono de embalagens vazias.

4.7.1 – CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

O comportamento dos agrotóxicos no ambiente pode ser influenciado por diversos fatores como: volatilização, método de aplicação, tipo de formulação, características de solo e plantas, solubilidade dos compostos em água, adsorção às partículas de solo, persistência, mobilidade e condições climáticas.

Lara e Barreto (1972) citam que o carreamento de partículas de solos tratados com agrotóxicos pelas águas das chuvas é a maior causa da contaminação de córregos, rios e mares.

A lixiviação dos agrotóxicos através do perfil dos solos pode ocasionar a contaminação de lençóis freáticos (EDWARDS, 1973), portanto, além de afetar os próprios cursos de água superficiais, os agrotóxicos podem alcançar os lençóis freáticos cuja descontaminação apresenta grande dificuldade.

Paschoal, citado por Andreoli et al. (2000) afirmou que a contaminação da água resulta da aplicação direta de partículas trazidas pelas enxurradas ou pela deriva de produtos aplicados e por meio de despejos industriais. Afirmou ainda que as águas superficiais contém a maior fração de agrotóxicos e é distribuída em diversos espaços geográficos onde a preservação do ambiente aquático depende de práticas adequadas.

Segundo Rosa (1998) certas práticas agrícolas ligadas ao modelo de produção agrícola predominante, como o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, a destruição da cobertura vegetal dos solos para plantio, a não preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes, dentre outros fatores, são responsáveis por grande parte dos problemas com os recursos hídricos.

De acordo com Garcia, citado por Luna et al. (2004), um levantamento nacional realizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) concluiu que aproximadamente 10,4% dos 94.600 reservatórios comunitários de água e 4,2% dos 10.500.000 poços domésticos da zona rural apresentam presença de resíduos de agrotóxicos, sendo que 0,6% acima dos limites permitidos.

No Brasil, praticamente não há vigilância dos sistemas aquáticos, nem monitoramento ou tratamento de águas de consumo para detectar e/ou eliminar agrotóxicos, sendo muito provável que tenhamos o mesmo problema ampliado. No Estado do Paraná, no período de 1976 a 1984, de 1825 amostras de água colhidas nos rios, sem finalidades estatísticas, mas para atender a outros fins, a SUREHMA (Superintendência dos Recursos Hídrico e Meio Ambiente) constatou que 84% apresentaram resíduos e 78% ainda estavam contaminadas depois dos tratamentos convencionais de água (LUNA et al., 2004).

Segundo Machado Neto (1991) se a água estiver contaminada por agrotóxicos, pode-se considerar que todos os demais elementos bióticos e abióticos do ecossistema também estão ou ficarão contaminados, pois a água está presente em todas as partes.

De acordo com Spacie e Hamelink (1985) os agrotóxicos presentes em corpos d'água podem penetrar nos organismos aquáticos através de diversas portas de entrada e seu grau de acumulação depende do tipo de cadeia alimentar, da disponibilidade e da persistência do contaminante na água e especialmente de suas características físicas e químicas.

De acordo com Luna et al. (2004) os estudos em toxicologia aquática são qualitativos e quantitativos em relação aos efeitos tóxicos sobre os organismos. Os efeitos tóxicos podem incluir tanto a letalidade (mortalidade) e efeitos subletais, como alterações no crescimento, desenvolvimento, reprodução, respostas farmacocinéticas, patologia, bioquímica, fisiologia e comportamento. Os efeitos podem ser expressos através de critérios mensuráveis como o número de organismos mortos, porcentagem de ovos chocos, alterações no tamanho e peso, porcentagem de inibição de enzima, incidência de tumor, dentre outros.

Conforme Rand e Petrocelli (1985) a toxicologia aquática também está relacionada com as concentrações ou quantidades dos agentes químicos que podem ocorrer no ambiente aquático (água, sedimento ou alimento).

Num estudo realizado no Parque Turístico do Alto Ribeira (PETAR), localizado no Vale do Ribeira (São Paulo), Elfvendahl citado por TOMITA (2002) analisou amostras de

água, sedimento e peixe no período das chuvas, em janeiro de 2000 e seus resultados indicaram que a fauna e flora do PETAR estão expostas a diferentes agrotóxicos que se encontram dissolvidos na água ou presentes no sedimento, sendo que dos 20 agrotóxicos detectados na água, sete eram considerados altamente tóxicos para peixes e outros organismos aquáticos e os demais eram considerados moderadamente tóxicos.
Os fatores ambientais definidos pelas características bióticas e abióticas também podem alterar a toxicidade de compostos químicos no ambiente aquático (SPRAGUE, 1985). Segundo o pesquisador, os fatores bióticos incluem o tipo de organismo (alga, inseto ou peixe, etc.), estágio de desenvolvimento (larva, juvenil, adulto), tamanho, estado nutricional e de saúde, alterações sazonais no estado fisiológico, dentre outros, sendo que estes fatores bióticos influenciam a resposta ao poluente de diferentes maneiras. Os fatores abióticos que podem atuar modificando a toxicidade incluem todas as características físicas e químicas da água que circunda o organismo vivo, como a temperatura, o pH, o teor de oxigênio dissolvido na água, a salinidade e a dureza, conteúdo de matéria orgânica e material particulado em suspensão, a velocidade do fluxo da água, dentre outros.
Atualmente é crescente o interesse sobre as sobras e desperdícios generalizados de agrotóxicos, principalmente no que se refere ao destino destes resíduos na natureza. Para um controle de qualidade da água é necessário o monitoramento de diversos indicadores, entre eles a avaliação dos resíduos de agrotóxicos.

4.7.2 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO

O solo é o compartimento do agro ecossistema considerado mais complexo e cuja probabilidade de contaminação por agrotóxicos é a maior. Atualmente, considera-se que a contaminação dos solos é um dos principais problemas ambientais, podendo ser contaminado por agrotóxicos após aplicações diretas ou, indiretamente, através de aplicações nas culturas, queda de folhagem tratada e movimento de águas contaminadas na superfície e no seu perfil (ANDRÉA, 1992).
De acordo com Carvalho (2000) a avaliação do grau de contaminação do solo por agrotóxicos é de particular importância devido a transferência destes contaminantes aos alimentos.
No ambiente edáfico, ou seja, do solo, os compostos podem sofrer alguns processos de dissipação, tais como: volatilização, lixiviação, degradação física, química e/ou biológica, escoamento superficial, absorção pelas plantas e adsorção nos constituintes

edáficos (LUCHINI, 1987).

Os resíduos podem interagir com as fases sólida, líquida e gasosa, e com a porção viva do solo, isto é, com microbiota. Estas interações determinarão a ocorrência de diferentes processos que envolvem transformações químicas, físicas, biológicas ou a combinações dessas transformações. Como consequência, pode-se detectar ou desaparecimento do composto, ou seja, aparecimento de metabólitos de toxidade media em relação ao produto original, ainda, persistência aumentada, que irão determinar a utilidade do composto ou efeitos prejudiciais causados pela persistência mais longa do que seria necessário para o controle, ainda, o transporte maior ou menor no próprio solo (Andréa, 1998).

Como efeito de transformação química, cita-se o pH, que determina, muitas vezes, a prevalência de degradação da molécula por processo puramente químico (ANDRÉA et al., 1997). Mas o pH do solo também tem efeito bioquímico, pois influencia a atividade microbiana e, desta forma, conforme o pH do meio, haverá ou não a predominância de atividade microbiana atuando sobre a degradação de agrotóxicos.

Os processos de transformação e desaparecimento dos agrotóxicos no solo dependem tanto das características do próprio solo, como das características físico-químicas das substâncias, pois moléculas de peso molecular muito alto ou elementos halogênios e/ou anéis aromáticos altamente condensados, por exemplo, são mais persistentes (LUCHINI e ANDRÉA, 2000).

De qualquer forma, a degradação dos compostos aplicados e sua conversão em outros produtos não significam, necessariamente, perda da atividade biológica e, muitas vezes, essa conversão pode resultar em produtos ainda mais tóxicos ou ativos. Somente a conversão total ou mineralização da substância em elementos ou compostos amplamente distribuídos na natureza e que podem entrar nos ciclos biogeoquímicos é que representa descontaminação (LUCHINI e ANDRÉA, 2000).

Porém, segundo Andréa (1998) reconhece-se, que a grande variedade de microrganismos presentes no solo é potencialmente capaz de biodegradar agrotóxicos até produtos mais simples, que podem entrar nos ciclos biogeoquímicos da natureza, pois já se sabe que a biodegradação representa o principal processo de degradação de agrotóxicos. Fatores ambientais, tais como temperatura, conteúdo de matéria orgânica, acidez, umidade e tipo de solo, que influenciam a atividade microbiana, influenciam também as taxas de degradação dos agrotóxicos. Entretanto, reações químicas como hidrólise, por exemplo, podem ser pré-requisitos para o ataque microbiano. Desta

forma, em muitas situações, a distinção entre processos puramente bióticos ou abióticos é difícil.

Assim, percebe-se que pode haver uma conjugação dos agentes físicos, químicos e biológicos de transformação e os processos decorrentes da ação desses agentes, e que resultam em degradação dos agrotóxicos, podem ocorrer simultaneamente. Mas a compreensão do comportamento de substâncias tóxicas sob diferentes condições tem sido considerada essencial para estar consciente dos possíveis efeitos adversos e de como eles podem ser minimizados (LUCHINI e ANDRÉA, 2000).

4.7.3 – CONTAMINAÇÃO DA ATMOSFERA

A atmosfera do agro ecossistema pode ser contaminada por evaporação de resíduos dos agrotóxicos da superfície da cultura ou do solo contaminados.

Em qualquer aplicação de agrotóxico há possibilidade de contaminação da atmosfera, cujas moléculas podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso. Todas as pulverizações estão sujeitas às derivas e ao arrastamento pelo vento. A volatilização das moléculas do solo e da água também representa uma fonte de contaminação da atmosfera. Por outro lado, as águas das chuvas, formadas pela condensação e precipitação do vapor de água também perdem agrotóxicos, pois promovem o arrastamento de muitos destes resíduos, presentes no ar e na poeira dispersa na atmosfera, de volta para o solo ou para as águas (BATISTA, 1988).

4.7.4 – CONTAMINAÇÃO HUMANA

Embora o objetivo dos agrotóxicos seja o de destruir pragas nocivas, que danificam plantações e transmitem doenças aos animais e homem, outros seres vivos, inclusive os humanos, têm funções fisiológicas e bioquímicas semelhantes às espécies nocivas e são suscetíveis em graus variáveis aos efeitos tóxicos de agrotóxicos (CARVALHO, 2000).

Tendo em vista os milhares de toneladas de agrotóxicos utilizados anualmente, sua toxicidade aguda, subaguda e a longo prazo, a forma como são transportados, manejados e aplicados, estas substâncias se convertem m um grande problema de saúde pública.

Segundo Andreoli et al. (2000), os agrotóxicos são considerados a segunda causa de intoxicação no Brasil, ficando abaixo apenas das intoxicações por medicamentos. A principal causa de contaminação por agrotóxicos é ocasionada pela contaminação dos aplicadores seguida de suicídio e por contaminação acidental.

Alguns trabalhos realizados para avaliar os níveis de contaminação ocupacional por agrotóxicos em áreas rurais brasileiras têm mostrado níveis de contaminação humana que variam de 3 a 23% (Almeida e Garcia, 1991; Gonzaga e Santos, 1992; Faria et al., 2000).

Considerando-se que o número de trabalhadores envolvidos com a atividade agropecuária no Brasil, em 1996, era estimado em cerca de 18 milhões e aplicando-se o menor percentual de contaminação relatado nesses trabalhos (3%), o número de indivíduos contaminados por agrotóxicos no Brasil deve ser de aproximadamente 540.000 com cerca de 4.000 mortes por ano. Além disso, estes dados não consideram o impacto indireto resultante da utilização de tais produtos (MOREIRA et al., 2002).

Younes & Galal-Gorchev citado por TOMITA (2002) ressaltam que a capacidade dos agrotóxicos persistirem e produzirem efeitos tóxicos sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente é muito variada em função das inúmeras classes químicas existentes.

Segundo Moreira et al. (2002), além da seriedade com que vários casos de contaminação humana e ambiental têm sido identificados no meio rural, moradores de áreas próximas e, eventualmente, os do meio urbano também se encontram sob risco, devido à contaminação ambiental e dos alimentos. No que tange ao impacto sobre saúde humana, causado por agrotóxicos, diversos fatores podem contribuir. O impacto direto da contaminação humana por agrotóxicos ocorre por três vias: ocupacional, ambiental e alimentar.

A via ocupacional, caracterizada pela contaminação dos trabalhadores que manipulam essas substâncias. Esta contaminação é observada tanto no processo de formulação (mistura e/ou diluição dos agrotóxicos para uso), quanto no processo de utilização (pulverização, auxílio na condução das mangueiras dos pulverizadores – a "puxada" – descarte de resíduos e embalagens contaminadas, etc.) e na colheita (onde os trabalhadores manipulam/entram em contato com o produto contaminado). Embora atinja uma parcela mais reduzida da população (os trabalhadores – rurais ou guardas de endemias, por exemplo – que manipulam estes produtos em seu processo de trabalho), esta via é responsável por mais de 80% dos casos de intoxicação por agrotóxicos, dada à intensidade e à frequência com que o contato entre este grupo populacional e o produto é observado.

A via ambiental, por sua vez, caracteriza-se pela dispersão/distribuição dos agrotóxicos ao longo dos diversos componentes do meio ambiente: a contaminação das águas, através da migração de resíduos de agrotóxicos para lençóis freáticos, leitos de rios,

córregos, lagos e lagunas próximos; a contaminação atmosférica, resultante da dispersão de partículas durante o processo de pulverização ou de manipulação de produtos finamente granulados (durante o processo de formulação) e evaporação de produtos mal estocados; e a contaminação dos solos. A contribuição da via ambiental é de fundamental importância para o entendimento da contaminação humana por agrotóxicos. Acredita-se que um maior número de pessoas esteja exposto através desta via, em relação à via ocupacional; entretanto, o impacto resultante da contaminação ambiental é, em geral, consideravelmente menor que o impacto resultante da via ocupacional.

A via alimentar caracteriza-se pela contaminação relacionada à ingestão de produtos contaminados por agrotóxicos. O impacto sobre a saúde provocado por esta via é, comparativamente, menor, devido a diversas razões, tais como: a concentração dos resíduos que permanece nos produtos; a possibilidade de eliminação dos agrotóxicos por processos de beneficiamento do produto (cozimento, fritura, etc.); o respeito ao período de carência, etc. Esta via atinge uma parcela ampla da população urbana, os consumidores.

A saúde das comunidades pode ser também afetada pelo uso de agrotóxicos através de mecanismos indiretos. Um exemplo desta possibilidade é o impacto da contaminação sobre a biota local e de áreas próximas. Ou seja, a utilização desses agentes pode favorecer a colonização da área por espécies mais resistentes, substituindo espécies inofensivas por outras mais perigosas para o homem (vetores, etc.). Outros exemplos do impacto indireto são os efeitos sobre comunidades de crustáceos e peixes, habitantes de ambientes limnológicos, ou seja, ambientes em que a água não é corrente, como lagos e brejos, próximos, diminuindo a biodiversidade e gerando, assim, diversos efeitos sobre o equilíbrio ecológico local.

Conforme a FAEP (2004) o uso indiscriminado de agrotóxicos leva à destruição também dos inimigos naturais, induzindo o aparecimento de novas pragas e em muitas situações acelerando a reincidência do ataque das pragas. Assim, o uso destes produtos de forma mais frequente, amplia as consequências do desequilíbrio original.

4.8 – FORMULAÇÃO DE PESTICIDAS

A formulação de um substancia, de uma maneira geral, é a arte de transformar um produto técnico numa forma apropriada de uso. Normalmente reúne o ingrediente ativo,

isto é, o pesticida propriamente dito, o solvente , quando necessário , e o produto inerte como o talco, caulim, bentônica, etc. e ainda podem ser usados adjuvantes como estabilizantes, agentes molhantes, dispersantes, emulsificantes, espalhantes, adesivos, sinergistas etc. (MATUO, T. 1990)

Produto Técnico são substâncias obtidas diretamente das matérias-primas por um processo de manufatura (químico, físico ou biológico) cuja composição contem porcentagens definidas de ingrediente ativo, impurezas e eventualmente aditivos em pequenas quantidades. **Inertes** são substâncias ou impurezas de fabricação que devem ser não ativas, resultantes dos processos de obtenção dos produtos técnicos e também aquelas usadas apenas como veículos ou diluentes ou adjuvantes nas formulações.

(MATUO, 1990).
Boas formulações dependem da qualidade Físico-Química da Formulação. Os produtos químicos biologicamente ativos não são apropriados para a aplicação na forma pura, porque sua forma física não permite uma distribuição uniforme e também porque solventes, emulsificantes, adjuvantes e similares, usados nas formulações, facilitam a penetração do produto químico ativo no alvo a ser atingido. Esses produtos químicos devem ser transformados convenientemente em produtos formulados. Formulação diz respeito ao método pelo qual o ingrediente ativo de um produto é apresentado pela forma mais efetiva, em relação a aplicação (ZAMBOLIM e CHAVES, 1990).

Formulações mais comumente utilizadas são:
a) Concentrado emulsionável: formulação líquida e homogênea para aplicação como dispersão, após a diluição em água (NBR 12679). Também pode ser conceituada como uma solução de um ou mais ingrediente ativo, emulsificantes, em solventes orgânicos ou de petróleo, um estabilizador ou antiespumante emulsionáveis em água. Portanto, um concentrado emulsionável é uma solução que forma uma emulsão quando misturada com água. Esta formulação deve manter por determinado tempo uma emulsão estável, para garantir uma aplicação uniforme do ingrediente ativo, obtendo-se assim, a máxima eficiência do produto para o fim a que foi designado. Os ensaios realizados para o controle de qualidade são a estabilidade da emulsão NBR 13452 e espuma NBR 13451.

b) Suspensão concentrada: é uma formulação constituída de uma suspensão estável de ingredientes ativos em veículo líquido que pode conter ingredientes ativos dissolvidos para aplicação após diluição em água (NBR 12679). Os ensaios realizados para o

controle de qualidade são a granulométrica via úmida (NBR 13237), espuma e suspensibilidade (NBR 13313.3)

c) Pó seco: formulação sólida e uniforme, sob a forma de pó, possuindo boa mobilidade, para aplicação direta através de polvilhamento (NBR12679). São partículas sólidas finamente moídas, de um material adsorvente (mineral de argila são impregnados com o ingrediente ativo). Essas partículas sofrem diluição com partículas de material inerte (talco) para aumentar o volume e possibilitar a distribuição através de polvilhamento. A granulometria é a forma de determinarmos o tamanho de partículas e sua distribuição, podendo ser divididos em micro e macro partículas. No caso de pó seco o teste irá analisar macro partículas, usando-se uma peneira de abertura específica, para predizer a eficácia do produto no campo. A mobilidade determina se o produto escoa por um funil padronizado tendo por objetivo verificar a qualidade do polvilhamento. Os ensaios realizados para o controle de qualidade são mobilidade (NBR 13229) e granulometria via seca (NBR 13828).

d) Pó molhável: formulação sólida na forma de pó, para aplicação sob a forma de suspensão após a dispersão em água (NBR 12679). As partículas sólidas são moídas suficientemente para serem diluídas em água. Na sua composição encontramos o veículo sólido (mineral de argila) que adsorve o ingrediente ativo na sua superfície, adicionada de adjuvantes (agentes molhantes, dispersantes, antiespumantes, estabilizantes etc.) que contribuem no rápido molhamento e propiciam a formação de dispersão o mais estável possível. A molhabilidade determina a facilidade com que o produto mistura-se com a água. A suspensibilidade avalia a quantidade de partículas sólidas suspensas, quando misturadas com água. Os ensaios realizados para o controle de qualidade são suspensibilidade, espuma, granulometria via úmida e molhabilidade (NBR 13242).

e) Isca granulada: formulação sólida uniforme, para aplicação direta destinada a atrair o alvo desejado ou a ser ingerida por ele (NBR 12679). O ensaio realizado para o controle de qualidade é teor de pó. (NBR 13828).

f) Suspensão de microencapsulado: formulação constituída por suspensão estável de cápsulas, contendo os ingredientes ativos, num líquido, para aplicação após diluição em água. Os ensaios realizados para o controle de qualidade são espuma, suspensibilidade e granulometria úmida.

4.9 – PESTICIDAS: LEGISLAÇÃO

A legislação ambiental brasileira prevê diversas restrições ao uso, compra, dispensa e registro dos defensivos agrícolas. Todavia, ainda não se observa um cumprimento fidedigno a ela devido à falta de fiscalização e rigidez executória.

Em se tratando de competência legislativa quanto ao meio ambiente, a CRFB/88 determinou ser esta concorrente entres os Estados, Distrito Federal e União (CRFB/88, art. 24), tanto com relação à conservação e proteção do patrimônio ambiental quanto de forma punitiva sobre danos causados a esse mesmo bem público, salientando-se que as normas gerais criadas pela União servirão de parâmetro para os demais entes, que jamais poderão ser exorbitadas pelas disposições estaduais ou distritais (CRFB/88, art. 24. § 1º e 2º). Em face de inércia da União na iniciativa legislativa ambiental, os Estados poderão exercer o que se chama de competência legislativa plena, legislando sobre normas gerais dentro das peculiaridades e interesses do Estado em exercício (CRFB/88, art. 24. § 3º). Da mesma forma, os municípios poderão legislar supletivamente.

Andrade (1995, p. 2) cita que "A complexidade da problemática ambiental relativa a agrotóxicos espelha-se não só na participação das três esferas de governo: Federal, Estadual e Municipal, mas também na participação dos órgãos da Saúde, Agricultura e Meio Ambiente". A partir do aumento de intoxicações e do uso indiscriminado de agrotóxicos, foi visto que era necessária uma lei que regulasse o seu uso. Diante disto, em 1984, o ministro da agricultura, no momento, apresentou o projeto de lei, porém a lei só foi aprovada pelo Congresso Nacional e sancionada pelo então presidente em julho de 1989 (LEVIGARD, 2001).

A lei que é responsável pelos agrotóxicos, é a Lei Federal de nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Lei dos Agrotóxicos), que dispõe sobre a pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, propaganda comercial, utilização, importação, exportação, destino final dos resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos em nosso país. Essa lei sofreu alterações pela Lei Federal nº 9.974/00 e foi regulamentada pelo decreto nº 4.074/02.

No Brasil, existe Normas Regulamentadoras (NR's) para cada tipo de trabalho, especificamente. Na agricultura e áreas afins, a Norma Regulamentadora responsável é

a NR 31, onde no 2º ponto fala sobre os campos de aplicação:

[...] se aplica a quaisquer atividades da agricultura, pecuária, silvicultura, exploração florestal e aquicultura, verificadas as formas de relações de trabalho e emprego e o local das atividades. Também se aplica às atividades de exploração industrial desenvolvidas em estabelecimentos agrários.

A Norma Regulamentadora 06 (NR 6), com portaria GM n.º 3.214, de 08 de junho de 1978 com última atualização em 08 de dezembro de 2011, também complementa a área agrícola e todas as outras áreas onde é necessário o uso de Equipamento de Proteção Individual (EPI). Já os órgãos que realizam avaliações dos agrotóxicos no Brasil, porém, com diferentes âmbitos são: o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). O primeiro avalia a questão de pertinência e eficácia dos agrotóxicos, o segundo está ligado aos impactos que estes provocam ao homem, e cabe ao terceiro analisar os impactos ao meio ambiente (ESPÍNDOLA, 2011).

Conforme disposto no art.225, §1º,V, da Constituição Federal de 1988, determina ao Poder Público: "controlar a produção, a comercialização e o emprego de técnicas, métodos e substâncias que comportem risco para a qualidade de vida e o meio ambiente."

Conforme observa Fiorillo (2001, p. 384), o Texto Constitucional permitiu o emprego do agrotóxico, mas tratou de responsabilizar o Poder Público pelo controle das atividades, a fim de assegurar o direito ao meio ambiente. Contudo, obrigou os entes federados a estarem presentes na atividade de controle, não deixando livre a negociação entre produtores e consumidores.

Em relação ao Código de Defesa do Consumidor, uma exigência feita para a preservação do meio ambiente, é que ela também é uma garantia de qualidade de vida para o homem. Isto porque, conforme no artigo 4 da Lei n. 8.078 (BRASIL, 1990, p. 01), ao traçar a Política Nacional de Relações de Consumo, fixa o atendimento das necessidades dos consumidores, o respeito a sua dignidade, saúde e segurança, a proteção de seus interesses econômicos, a melhoria de sua qualidade de vida, bem como a transparência das relações de consumo.

Conforme no artigo 2, I, a e b da Lei n. 7.802 (BRASIL, 1989, p. 01), tratou de definir

agrotóxico como “os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento."

Já, conforme o artigo 1, XLII do Decreto n. 4.074 (BRASIL, 2002, p. 01) que regulamenta a Lei n. 7.802/89, definiu o “registro do produto como ato privativo de órgão federal competente, que atribui o direito de produzir, comercializar, exportar, importar, manipular ou utilizar agrotóxico, seus componentes e afins, reservando aos Estados, Municípios e Distrito Federal apenas competência para o registro de empresa e prestador de serviço”.

As características de licenciamento de atividade se encontram fundamentada legalmente, conforme o artigo 10 da Lei n. 6.938 (BRASIL, 1981, p. 06).

4.10 – PESTICIDAS: DETERMINAÇÃO E CONTROLE DE RESÍDUOS

Atualmente, muitos pesticidas, principalmente da classe dos organoclorados e organofosforados que são as mais tóxicas existentes, tiveram seu uso proibido devido à possibilidade de suas fórmulas favorecerem a formação de tumores cancerígenos, assim como vários outros problemas à saúde humana. Com isto, o desenvolvimento de técnicas precisas de quantificação de resíduos de diferentes pesticidas em águas e alimentos tornou-se de fundamental importância. Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de se desenvolver metodologias de análise mais precisas e que também possam ser realizadas com tempo e custo inferiores. Além disso, estes estudos visam estabelecer curvas de degradação e limites máximos de resíduos em diferentes amostras. (GALLI)

A análise de resíduos de pesticidas, nos mais diferentes meios, é tradicionalmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas. Estas técnicas são muito importantes na análise química em função de sua facilidade em efetuar as separações, identificar e quantificar as espécies presentes na amostra, por meio da utilização de detectores

específicos. A quantificação das amostras pode ser realizada com a utilização de detectores cromatográficos, tais como detector por captura de elétrons, fluorescência, ultravioleta-visível, ionização de chama. Estas técnicas também podem ser utilizadas em conjunto com outras, como as espectroscópicas e eletroanalíticas. (GALLI)

4.10.1 – O limiar Maximo de Resíduos (LMR)

O estudo de avaliação de risco crônico da ingestão de pesticidas é o processo no qual a exposição humana a um dado composto por meio de dieta é comparada a um parâmetro toxicologicamente seguro. Risco pode existir quando a exposição ultrapassa o parâmetro toxicológico. Em geral, os governos conduzem estudos de avaliação de risco durante o processo de registro do pesticida, e seus resultados podem influir no estabelecimento de limites máximos de resíduos permitidos ou restringir o uso em algumas culturas. No âmbito internacional, os estudos são conduzidos pela Reunião Conjunta de Peritos em Resíduos de Pesticidas da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS), e os resultados são posteriormente encaminhados ao Comitê do Codex Alimentarius para avaliação pelos Governos membros. A legislação brasileira não prevê estudos de avaliação de risco no processo de registro. Também é desconhecido no Brasil o risco para a saúde com a ingestão de pesticidas por meio de dieta. (CALDAS)

O cálculo da exposição crônica é feito de acordo com o procedimento descrito pela Organização Mundial de Saúde. Nessa metodologia, a Ingestão Diária Teórica Máxima (IDTM) é definida como o somatório do limite máximo de resíduos (LMR), em mg/kg, multiplicado pelo consumo do alimento (C), em kg/dia. A caracterização do risco (%IDA) é feita comparando-se a IDTM com a dose diária aceitável (IDA), em mg/kg peso corpóreo/dia, do pesticida, assumindo um peso corporal de 60 kg. Assim:

IDTM = (LMR x C) e, %IDA = IDTM x 100/(IDA x peso corpóreo)

Os LMR podem ser obtidos da legislação brasileira, pois foram publicados no Diário Oficial da União até dezembro de 1999. (CALDAS)

4.10.2 – Métodos cromatográficos

A cromatografia é uma técnica analítica utilizada na separação, identificação e quantificação de componentes químicos presentes em misturas complexas . Técnicas cromatográficas são utilizadas para a separação e quantificação de substâncias

diferentes, podendo também ser utilizadas como técnica de identificação, quando acopladas a um espectrômetro de massas ou outro detector. Suas resoluções são excelentes, sendo possível analisar várias substâncias em uma mesma amostra (multirresíduos). A sensibilidade da cromatografia é bastante elevada. Dependendo do tipo de substância analisada e detector empregado, podem-se obter resultados quantitativos em níveis que variam de picogramas a miligramas (COLLINS et al. 2006)

A cromatografia gasosa é aplicável a compostos voláteis e termicamente estáveis nas temperaturas relativamente elevadas empregadas durante o processo de separação cromatográfica. A cromatografia líquida tem sido intensamente aplicada para os compostos termicamente instáveis e não voláteis, que não são identificados por GC. Ambas as técnicas são muito utilizadas para a determinação de pesticidas em diferentes matrizes, como água, alimentos, solo e materiais biológicos (ESTRELA, 2010).

Dentre as técnicas de extração normalmente utilizadas para isolar e concentrar analitos destacam-se: a extração líquido-líquido LLE, (Liquid-Liquid extraction), a micro extração em fase sólida SPME (Solid Phase Microextraction), a extração sortiva em barra magnética SBSE, do inglês (Stir Bar Sorptive Extraction), a microextração líquido-líquido dispersiva DLLME (Dispersive Liquid-Liquid Extraction) e a extração em fase sólida SPE, (Solid Phase Extraction). **A SPE** é a técnica mais utilizada para tal análise. A extração em fase sólida (SPE) é atualmente a técnica mais empregada para amostras líquidas, como matrizes de água (CALDAS *et al.* 2011; SILVA e COLLINS, 2011).

Na técnica SPE, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho (tubo de polipropileno entre dois discos de polietileno, compactando o sorvente) ou disco contendo sorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é utilizado para eluir os analitos de interesse. Os mecanismos de retenção e eluição dos analitos pela fase sólida acontecem através de forças intermoleculares entre o analito e a superfície da fase sólida, envolvendo interações tipo van der Waals, tipo eletrostáticas, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, íon-dipolo, íon-íon, e ligação de hidrogênio (LANÇAS, 2004a; SILVA, 2010b; SINGER *et al.* 2010).

Segundo Lanças (2004a) o processo de SPE pode ser resumido em quatro etapas:

1. Condicionamento do adsorvente através da passagem de um solvente que condicione a superfície do sólido, removendo quaisquer substâncias que estejam presas.
2. Percolação da amostra, nessa etapa ocorre a retenção dos analitos, a tranferência da

amostra deve ser quantitativa e lenta para ter resultados reprodutíveis.
3. Lavagem da amostra (clean-up), é uma etapa opcional, de limpeza da coluna, pois tem como objetivo promover a remoção dos interferentes, mas o solvente utilizado não deve possuir força suficiente para retirar o analito de interesse.
4. Eluição dos analitos adsorvidos, utilizando-se um solvente que tenha afinidade pelos analitos.
A maioria das técnicas de extração em fase sólida desenvolvida utiliza a Cromatografia Gasosa GC (Gas Cromatography) e a Cromatografia Líquida de alta eficiência HPLC (High Performance Liquid Chromatography) como técnica instrumental para determinação de resíduos de pesticidas. (CHIARADIA et al. 2008).

4.10.3 – Métodos eletroanaliticos

As técnicas cromatográficas são muito eficazes, mas normalmente caras e não permitem a análise de amostras in-situ e em campo, exigindo preparação prévia da Introdução amostra, recorrendo a extrações líquido-líquido ou sólido-líquido, purificação da amostra e pré-concentração. (GALLI et al., 2006)
As técnicas eletroquímicas apresentam-se como uma boa alternativa para a análise qualitativa e quantitativa de pesticidas. Apresentam uma boa sensibilidade e seletividade, sendo uma grande vantagem à possibilidade de realizar medições diretamente na amostra sem necessidade de etapas de separação e pré-concentração. O curto tempo de análise e o baixo custo do método são outras das vantagens dos métodos eletroquímicos. (GALLI et al., 2006)
Na década de 70, Hance publicou o primeiro trabalho na área de determinação de pesticidas, utilizando técnicas eletroanalíticas na análise de resíduos de pesticidas em águas. (GALLI et al., 2006)
Como uma opção mais prática, mais rápida, mais barata e tão sensível quanto as tradicionais técnicas cromatográficas, as técnicas eletroanalíticas vêm sendo bastante utilizadas em pesquisas de novas metodologias alternativas . Estas técnicas compreendem um grupo de métodos analíticos quantitativos, onde informações sobre o analito podem ser obtidas a partir das propriedades elétricas da solução. Elas podem ser resumidas como sendo a resposta obtida em termos de variação de corrente elétrica em função de uma dada variação de potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho. precisas e sensíveis e aliado ao curto tempo da realização das medidas, ao baixo custo da instrumentação e a materiais utilizados e, principalmente, à sensibilidade que as

técnicas eletroanalíticas apresentam à presença de interferentes, tem intensificado seu uso. O desenvolvimento tecnológico e o consequente crescimento e melhoria dos equipamentos eletrônicos contribuíram intensamente na melhoria da sensibilidade dos métodos eletroanalíticos. (PACHECO, 2010)

As **técnicas eletroanalíticas** relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos As principais técnicas de detecção eletroquímicas utilizadas são voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial, voltametria de pulso normal, amperometria, potenciometria e condutimetria. (GALLI et al., 2006)

Na escolha do material do **eletrodo de trabalho** deve-se considerar que as respostas obtidas estão relacionadas com as reações redoxes que ocorrem em sua superfície ou na interface eletrodo - solução. Um dos eletrodos mais empregados para a detecção de pesticidas é o de mercúrio, porém esse metal apresenta elevada toxicidade e não pode ser utilizado em intervalo de potenciais positivos. Assim, eletrodos sólidos como os de platina, ouro, carbono, níquel, ferro e cobre que apresentam janela de potencial positiva têm considerável aplicabilidade em determinações analíticas. Outro tipo de eletrodo sólido que vêm sendo usado para detecção de pesticidas é o de diamante dopado com boro (DDB), devido as suas propriedades particulares (extensa janela eletroquímica, grande resistência a vários meios agressivos e baixas correntes capacitivas) (GARBELLINI e ULIANA, 2007)

Eletrodos quimicamente modificados são mais seletivos e mais sensíveis que os eletrodos base. A modificação possibilita controlar a natureza físico-química da interface eletrodo- solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo- base, favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para diferentes aplicações analíticas. As modificações de superfícies eletródicas tornaram-se importantes, pois são específicas para determinado tipo de analíto e promovem alto grau de seletividade. É possível desenvolver sensores de fácil manipulação e construção, baixo custo, potencial de miniaturização do sistema e detecção rápida. (GALLI et al., 2006). A utilização de agentes modificantes constitui alternativa para a substituição de eletrodos de mercúrio e metais inertes. A construção de biossensores baseia-se na inibição da atividade de enzimas específicas, que são frequentemente empregadas na detecção de pesticidas carbamatos. (GARBELLINI e ULIANA, 2007).

A validação de métodos analíticos Para a comprovação de que um novo método analítico produza informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, o

mesmo deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação. No Brasil dois órgãos regulamentam a validação de métodos analíticos, que são: a ANVISA, através da Resolução no. 899 de 29 de maio de 2003 e o INMETRO através do documento feito para orientar sobre a validação de método analíticos. Ambos os órgãos traduzem as guias da Eurachem, que é uma rede de organizações nacionais europeias, que tem como objetivo o estabelecimento da rastreabilidade internacional dos resultados de medições químicas, bem como promover as boas práticas laboratoriais. (SILVA, 2012)

4.11 – PESTICIDAS: DEGRADAÇAO

Segundo GARBELLINI e ULIANA, 2007, em experimento em água pura e esterilizada, mantida sob proteção de luz, a persistência do carbaril depende do pH, sendo mais estável em condições ácidas. Seu tempo de meia-vida em pH 7 é de 10 a 16 dias, em pH 8 de aproximadamente 2 dias e em valores de pH maiores que 8, esse tempo é de algumas horas. O carbaril pode ser prontamente hidrolizado em água, sendo estabelecido o equilíbrio ácido-base. Os conjugados do carbamato sofrem reação de eliminação, gerando ácidos carbâmicos instáveis que se decompõem a aminas primárias e CO2. Entretanto, a principal via de degradação não-biológica do carbaril em água envolve a hidrólise catalisada por bases gerando o 1-naftol.

Há evidências suficientes de que a fotodecomposição contribui para a degradação do carbaril em águas claras de superfícies, expostas a luz do sol por longos períodos. Em águas turvas, cuja penetração da luz é drasticamente reduzida, a fotólise oferece apenas pequena contribuição na decomposição do pesticida. A degradação microbiana do carbaril em águas naturais tem sido considerada como a segunda rota de decomposição do produto, depois da hidrólise química . O uso do carbaril na agricultura pode indiretamente produzir resíduos em águas superficiais e nos sedimentos do solo, como resultado de ventos ou interações com partículas do solo. O pesticida geralmente não persiste no meio ambiente aquático por ser estável à hidrólise em águas ácidas, mas é altamente suscetível a esse processo em águas mais alcalinas. A degradação mediada biologicamente e a fotólise são mecanismos secundários. Sabe-se que substâncias húmicas e sedimentos influenciam a persistência do carbaril em sistemas aquáticos. Em muitos casos, metade da concentração do carbaril presente em águas naturais é degradada em poucos dias ou até mesmo em menos que um dia. Pela baixa persistência em água e rápida degradação por organismos vivos, o carbaril tem baixas propriedades

de bioacumulação e não representa riscos de biomagnificação da contaminação sob condições práticas. Deve-se ressaltar que resíduos de carbaril têm sido encontrados e monitorados em águas naturais (GARBELLINI e ULIANA, 2007).

Já em solos, devidos propriedades de adsorção/desorção e a baixa persistência do carbaril nesse ambiente, indicammoderada mobilidade e que o produto permanece em suas camadas superiores quando aplicado em doses normais na agricultura. A degradação da substância no solo ocorre como resultado da atividade de microorganismos e por meio de efeitos físicos e químicos. O pesticida é submetido à hidrólise, oxidação e a outros processos químicos como, por exemplo, a fotólise. No campo, sob climas temperados e quentes, o tempo de meia-vida do pesticida não excede a um mês. (GARBELLINI e ULIANA, 2007)

Alguns estudos têm demonstrado a grande habilidade dos microrganismos em degradar o carbaril presente no solo (KUO e REGAN, 1992). Os organismos mais freqüentemente identificados são bactérias (*Pseudomonas phaseolicola, P.cepaphia e Rhodococcus sp*.) e fungos (*Aspergillus niger*, *A. terreus, Fusarium solani e Gilocladium roseum*). Em muitos casos foi demonstrado que a persistência do carbaril no solo decresce após a primeira aplicação, e que quantidades do inseticida podem ser encontradas devido à aplicação na forma de spray ou pela lavagem de áreas tratadas pela chuva. A decomposição do carbaril em plantas depende das condições climáticas, sendo mais rapidamente decomposto em altas temperaturas e por excessiva radiação ultravioleta. Níveis residuais do composto em pastagens são mais baixos em regiões com climas quentes em relação a outras regiões. (GARBELLINI e ULIANA, 2007)

BONDARENKO e GAN (2004) estudaram a degradação de pesticidas organofosforados e carbamatos em sedimentos de córregos urbanos na Califórnia. Particularmente para o carbaril foi observada rápida dissipação sob condições aeróbicas (tempo de meia-vida de 1,8 a 4,9 dias) e que o produto se tornou não-degradável sob condições anaeróbicas (tempo de meia-vida de 125 a 746 dias). Alguns trabalhos a respeito da adsorção, mobilidade e persistência do carbaril em solos também são encontrados (GARBELLINI e ULIANA, 2007).

5.0 – CONCLUSÃO

O homem em sua existência sempre precisou produzir seu próprio alimento. Nessa busca por alimento sempre existe a concorrência de outros seres que também precisam se alimentar, nesse contexto, o homem usando sua inteligência, mas nem sempre a sabedoria, criou e continua criando artifícios para que outros animais e vegetais não use o seu alimento, que na evolução sociológica se transformou em lucro.

No inicio, as pragas visíveis, como pássaros e ervas daninha eram afugentados com espantalhos/bate-latas e capinação respectivamente e os poucos visíveis ou invisíveis com princípios ativos de plantas. Com a evolução, veio o conhecimento da química e o principio ativo das plantas passou a ser sintetizado em laboratórios e melhorado e criados outras substancias que combatiam os competidores pelos alimentos.

Entendeu se também que essas substâncias também podiam combater insetos vetores de micro-organismos que causavam males à saúde dos seres humanos e de seus animais comestíveis e que, mais ainda, podiam combater o próprio microrganismo, que também é um animal, por ser um ente vivo; os remédios. Assim os pesticidas adentraram em nossas casas e, dentro de nós.

Todas essas substancias, criadas ou aperfeiçoadas, quando aplicadas, não são totalmente aproveitadas e, o restante, o não aproveitado, é o que chamamos de "resíduo". Os resíduos podem tanto se espalhar pelo meio, ou confinar no corpo do organismo alvo. E é esse o grande problema que essas substâncias geram, é essa a razão de existirem legislações tentando disciplinar o uso das mesmas. De serem criadas técnicas para medição no meio das quantidades de resíduos.

Ainda que a natureza tenha seus meios de defesa, degradando estas substancias, temos, como conhecedores da química, auxiliá-la nesta tarefa. Da mesma maneira que se cria os pesticidas e joga se em grande quantidade no meio, vem a obrigação de conhecer e criar mecanismos químicos para transformar essas mesmas em substancia não estranhas ao meio ou 'xenobioticas'.

Uma reflexão a respeito dos pesticidas se faz necessário, pois estes compostos combatem a todos sem exceção. Ainda não conseguimos e, talvez nem possamos abrir mão deles. Porem, devemos criar compostos que combatam nossos concorrentes pelos nossos alimentos ou lucros, de maneira que sejam o menos agressivel possível ás espécies não alvo, incluindo nós humanos e o meio.

6.0 – REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA. - Brasil. Saneamentos: conceitos técnicos. 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/saneantes/conceito.htm>. Acesso em: 25 Nov 2015.
ALONZO, Herling Gregório Aguilar e CORRÊA, Cristiana Leslie - Praguicidas, 2013 - disponível em: <http://www.saude.rs.gov.br/upload/1417454923_Cap%20Praguicidas%20Fundamentos%20Toxicologia%202014%20.pdf> – acesso em 23 de novembro 2015

ANDRADE, M. J. F. V. de. Economia do meio-ambiente e regulamentação: análise da legislação brasileira sobre agrotóxicos. 116 f. Dissertação (Mestrado em economia) - Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1995. Disponível em: <http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/91/000064392.pdf?sequence=1> Acesso em: 17 de agosto 2105.

ANDRÉA, M.M. Formação e bioliberação de resíduos-ligados de [14C]-lindano e [14C]-paration em dois solos brasileiros. Piracicaba, 1992. 130f. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Universidade de São Paulo, 1992.

ANDRÉA, M.M. Contaminação do solo por pesticidas. O Biológico, v.60, n.2, p.63-65 1998.

ANDRÉA, M.M.; MATALLO, M.B.; TOMITA, R.Y.; LUCHINI, L.C. Effect of temperature on dissipation of [14C]-atrazine in a brazilian soil. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.32, n.1, p.95-100, 1997.

ANDREOLI, C. V.; HOPPEN, C.; FERREIRA, A. C. Avaliação dos níveis de agrotóxicos encontrados na água de abastecimento nas regiões de Curitiba e Londrina. Revista Técnica da Sanepar: SANARE, 2000.

BAIRD, Colin. Química Ambiental. Produtos Orgânicos Tóxicos. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman. 2002. 622p.

BAIRD, C. Chemistry in your life. 2. ed. New York: W. H. Freeman, 2006.

BARBOSA, L.C.A. Os pesticidas, o homem e o meio ambiente. Minas Gerais: Ed. UFV, 2004.

BATISTA, G.C. Introdução e ocorrência de defensivos agrícolas no meio ambiente. In:

BATISTA, G.C. Curso de defensivos agrícolas, inseticidas e acaricidas – módulo 4. Brasília: MEC/ABEAS, 1988. 17p.

BRAGA, Isabel de Fátima Alvim. Alterações Tireoidianas em Pacientes Expostos a Organoclorados**.** 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saúde Coletiva, centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

BRAIBANTE, Mara Elisa Fortes; ZAPPE, Janessa Aline. A Química dos Agrotóxicos. Química e Sociedade: Química Nova na Escola**,** Santa Maria, v. 34, n. 1,

p.10-15, fev. 2012.

BRANCO, S.M. Natureza e agroquímicos. 2. ed. São Paulo: Moderna, 2003.

BRASIL. Presidência da República. Lei n° 7.802, de 11 de julho de 1989. Disponível em: <http://www.inpev.org.br/responsabilidades/legislacao/images/Lei.PDF>. Acesso em: 19 agosto 2015.

BRASIL. Presidência da República. Norma regulamentadora 06 (NR 06) n.º 3.214, de 08 de junho de 1978. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C816A 33EF45990134335D0C415AD6/NR-06%20(atualizada)%202011.pdf> Acesso em: 19 de agosto 2015.

BRASIL. Presidência da República. Norma regulamentadora 31 (NR 31) n.º 86, de 03 de março de 2005. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C812D33EF 459C0134561C307E1E94/NR-31%20(atualizada%202011).pdf> Acesso em: 19 de agosto 2015.

CALDAS Eloisa Dutra e Luiz César Kenupp R de Souza - Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira Rev. Saúde Pública, 34 (5): 529-37, 2000 – disponivel em < www.fsp.usp.br/rsp> acesso em 23 outubro 2015.

CARVALHO, I.S. Agrotóxicos: usos e implicações. Mundo & Vida, Rio de Janeiro, v.2. n.1., p.29-31, 2000.

CASTRO NETO, N.; DENUZI, V.S.S.; RINALDI, R.N. E STADUTO, J.A.R. Produção orgânica: uma potencialidade estratégia para a agricultura familiar. *Revista Percurso*, v. 2, n. 2, p. 73-95, 2010.

CHAIM, A. et al. Manejo de agrotóxico e qualidade ambiental: manual técnico. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 34p. (Documentos, 5).

COSTA, E.L.N. et al. - Efeitos, aplicações e limitações de extratos de plantas inseticidas. Acta Biologica Leopoldensia, v.26, n.2, p.173-85, 2004.

DFS 1000 - Biologia e Controle de Plantas Daninhas - dfs/ccr/ufsm unidade 7 - mecanismos e modos de ação dos herbicidas (21/01/2008) – disponivel em: <http://webcache.googleusercontent.com/search? q=cache:59dBQd_qGQUJ:w3.ufsm.br/herb/Unidade%25207%2520- %2520Mec %2520e%2520modo%2520de%2520a%25E7ao%2520dos%2520H.doc+&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=BR> acesso em: 15 de setembro 2015

DURO, Pedro Nogueira - Desenvolvimento de métodos eletroquímicos para quantificação de pesticidas neonicotinóides em amostras de água contaminadas – disponível em: <dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/9019/1/Tese_com %20rectificações.pdf> - acesso em 29 de outubro 2015.

EDWARDS, C.A. Persistent pesticides in the environment. 2.ed. U.S.A.: CRC Press,

1973, 170p.

EMBRAPA. Produção de Sementes Sadias de Feijão Comum em Várzeas Tropicais. Embrapa Arroz e Feijão, 2004. No.4 ISSN 1679-8869 Versão eletrônica. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoVarzeaTropical/agrotoxicos.htm>. Acesso em: 18 outubro 2015

Encop - Controle de Pragas - Inseticidas mais utilizados no controle de Vetores e Pragas Urbanas – disponível em:< http://www.encoppragas.com.br/inseticidas_92.html - acesso em: 7 de outubro 2015

ETN. Extension Toxicology Network. Pesticide Information Profiles: atrazine. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm.> Acesso: 20 Ago. 2015.

FAEP. A água e a agricultura. Disponível em: <http://www.faep.com.br/riolimpo/escolas/livro_pdf/03_A%20agua%20e%20a%20agricultura.pdf> Acesso em 15 de dezembro de 2015.

FERREIRA, Francisco Affonso e et al - mecanismos de ação de herbicidas – disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/publicacoes/trabalhos_cba5/336.pdf> acesso em 15 dez 2015.

FERNANDO, Ana Luíza; DUARTE, Maria Paula. Uso de Pesticidas em Portugal. Lisboa: Faculdade de ciências e tecnologia, 2011. 40 slides, color. Disponível em: http://www.ipq.pt/backfiles/evento_cs04_20111012/FCT_AnaLuisaFernando.pdf> Acesso em: 12 novembro 2015.

GALLI, Andressa, et al - utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos - *Quim. Nova,* Vol. 29, No. 1, 105-112, 2006 disponivel em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000100020&script=sci_arttext > acesso em: 29 nov 2015.

GARBELLINI, G. S. e ULIANA, C. V. - toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril, V7, 2007; disponivel em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/pesticidas/article/view/7792/7104> acesso em 25 set 2015

GIANI, Valéria. Aprenda a produzir em casa o inseticida com baculovírus. 2011. Disponível em: <http://www.canalrural.com.br/especial/rs/lavouras-do-brasil/19,0,3175672,Aprenda-a-produzir-em-casa-o-inseticida-com-baculovirus.html>. Acesso em: 11 outubro 2015.

GUEDES, Raul N. C - Resistência de pragas a pesticidas: princípios e práticas – acessível em:< > - acesso em 30 de outubro 2015.

GUEDES, R. N. C. & VILELA, E. F. 1991. - Produtos que agem na fisiologia dos insetos, pp.59-70. In Novos Produtos para o Manejo Integrado de Pragas, BrasÌlia, ABEAS. (Modulo 7)

JARDIM, I.C.S.F. e ANDRADE, J.A. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. Química Nova, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

KARAM, Décio et al. Características do Herbicida S-Metolachlor nas Culturas de Milho e Sorgo. Embrapa – Ministério da Agricultura e meio Ambiente. Sete Lagoas, 2003. 65 p. Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/publica/2003/circular/Circ_36.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2015.

KIM, S.I. et al. Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essential oils against Sitophilus oryzae and Callosobruchus chinensis. Journal of Stored Products Research, v.39, p.293-303, 2003.

King, Michael W. - Neurotransmissores: Diversidade e Funções - disponível em: <http://www.cerebromente.org.br/n12/fundamentos/neurotransmissores/nerves_p.html#table> - acesso em 20 de setembro 20015

KUSSUMI, Tereza Atsuko. Desenvolvimento de Método Multirresiduo Para Determinação de Pesticidas Benzimidazóis, Carbamatos e Triazinas em Milho por Cromatografia Líquida Aacoplada à Espectometria de Massas em Tandem e sua Certificação. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

LEVIGARD, Y. E. A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas de nervoso no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos. 91f. Dissertação (Mestrado em saúde do trabalhador e ecologia humana) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <http://portalteses.icict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2001/levigardyem/capa.pdf> Acesso em: 20 de agosto 2015.

LUCHINI, L.C.; ANDRÉA, M.M. de. Comportamento ambiental de agrotóxicos. Horticultura Brasileira, Brasília, v.18, p.33-35, 2000, Suplemento Julho.

LUCHINI, L.C. Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 97p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz: Universidade de São Paulo, 1987.

MACHADO NETO, J.G. Ecotoxicologia de agrotóxicos. Jaboticabal: FCAV/FUNEP, 1991. 49p.

MARASCHIN, Leandro. Avaliação do Grau de Contaminação por Pesticidas nas Água dos principais rios formadores do Pantanal Mato-Grossense. 2003. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saúde e Ambiente, Departamento de Instituto de Saúde Coletiva, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003. Cap. 2. Disponível em: <http://www.cpap.embrapa.br/teses/online/DST23.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2014.

MATUO, T. Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas. Jaboticabal: UNESP/FUNEP, 1990.

MENEZES, E.L.A. Inseticidas botânicos: seus princípios ativos, modo de ação e uso agrícola. Seropédica, Rio de Janeiro: Embrapa Agrobiologia, 2005. 58p.

MONTANHA, Francisco Pizzolato; PIMPÃO, Cláudia Turra. Efeitos Toxicológicos de Piretróides (CIPERMETRINA E DELTAMETRINA) em Peixes - Revisão. Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária, Garça, SP. Ano IX – n. 18, p.58, jan. 2012. Semestral. Disponível em: <http://faef.revista.inf.br/imagens_arquivos/arquivos_destaque/esxzix4eu8euO8S_2013-6-28-18-9-28.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2015.

MOREIRA, J.C.; JACOB, S.C.; PERES, F.; LIMA, J.S.; et al. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. Ciência & Saúde Coletiva, v.7, n.2, p.299-311, 2002.

MOSCARDI, Flávio. Baculovírus: Um inseticida biológico contra a lagarta da soja. Embrapa, Londrina, n. 7,jul. 2007. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/download/folder_baculovirus.pdf> - Acesso em: 11de outubro 2015.

NOBREGA, Hamilton Felix; pesticidas: classificação, propriedades, toxidade problemas e soluções; disponível em: <http://www.webartigos.com/artigos/pesticidas-classificacao-propriedades-toxicidade-problemas-e-solucoes/121404/> acesso em 20/08/2015

OLIVEIRA JR, Rubens Silvério - mecanismos de ação de herbicidas, 2011 – disponível em: < http://omnipax.com.br/livros/2011/BMPD/BMPD-cap7.pdf> acesso em 29 agosto 2015

PACHECO, Luisa Célia Melo - desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais, Novembro de 2010 – disponivel em: <http://www.pgquim.ufc.br/wp-ontent/uploads/2012/03/TESE_LuisaCeliaMeloPacheco.pdf> acesso em 23 set 2015

PAN. Pesticide Action Network UK Journal. Fipronil. Disponível em: http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/fipronil.htm. Acesso: 29 Nov. 2005.

PATUSSI, Carina; BÜNDCHEN, Márcia. Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de Tradescantia clone 4430. Ciência & Saúde Coletiva, Manguinhos, RJ. v. 4, n. 18, p.1173-1178, mar. 2012. Mensal. Disponível em: <http://www.scielosp.org/pdf/csc/v18n4/30.pdf>. Acesso em: 20 outubros 2015.

PEIXOTO, Sandra Cadore. Estudo da estabilidade a Campo dos Pesticidas Carbofurano e Quincloraque em Água de Lavoura de Arroz Irrigado empregando SPE e HPLC-DAD. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007. Cap. 2. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_arquivos/6/TDE-2007-11-26T180311Z-1033/Publico/SANDRA PEIXOTO.pdf>. Acesso em: 12 de outubro. 2015.

PERES, F e MOREIRA, J. C. É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003.

PERES, F. Saúde, trabalho e ambiente no meio rural brasileiro. Ciência & Saúde coletiva, v. 14, n. 6, p. 1995-2004, 2009.

RAND, G.M. & PETROCELLI, S.R. Introduction. In: RAND, G.M. & PETROCELLI, S.R., (Ed.). Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications, New York: Hemisphere, 1985. p.1-28.

RIVEROS, Alvaro Carlos Galdos, et al. Análise de Pesticidas por Espectometria de Massas Acoplada a Cromatografia Gasosa (CG - EM). Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer**,** Goiânia, v. 8, n. 15, p.2008-2018, 2012.

SÁ, Luíza Correia, et al. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soils applyng quechers, C-ECD and GC-MS/MS. Revista de Ciências Agrárias**,** Lisboa, v. 35, n. 2, p.329-336, jul/dez. 2012

SANTOS, José Ozildo, et al. A Evolução da Agricultura Orgânica. Revista Brasileira de Gestão Ambiental, Pombal, Pb, v. 6, n. 1, p.35-41, dez. 2012. Disponível em: <http://gvaa.com.br/revista/index.php/RBGA/article/viewFile/1864/1370> Acesso em: 11 de outubro 2015.

SANTOS, Mônica Alessandra Teixeira; AREAS, Miguel Arcanjo; REYES, Felix Guillermo Reyes. Piretróides - Uma Visão Geral. Alim. Nutr**,** Araraquara, v. 18, n. 3, p.339-349, jul/set. 2007. Disponível em: <http://www.uff.br/toxicologiaclinica/Toxicologia dos Piretroides.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2015.

SAVOY, Vera Lúcia Tedeschi. Classificação dos Agrotóxicos. Instituto Biológico, São Paulo, v. 78, n. 1, p.91-92, jun. 2011. Disponível em: <www.biologico.sp.gov.br/docs/bio/v73_1/savoy_palestra.pdf> Acesso em: 12 novembro 2015.

SILVA, C.M.M. e FAY, E.F. Agrotóxicos e ambiente. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

Silva, Maria Andréa - otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando spe e gc-ms, Salvador, 2012 – disponivel em: <http://www.repositorio.ufba.br:8080/ri/bitstream/ri/9740/1/Tese%20de%20Maria%20Andr%C3%A9a%20da%20Silva.pdf> acesso em 15 dez 2015.

SPRAGUE, J.B. Factors that modify toxicity. In: RAND, G.M. & PETROCELLI , S.R., (Ed.). Fundamentals of aquatic toxicology*:* methods and applications, New York: Hemisphere, 1985. p.124-163.

TOMITA, R.Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. O Biológico, São Paulo, v.64, n.2, p.135-142, jul./dez., 2002.

VALENTE, Nuno Ilídio Pereira. Análise de Pesticidas Organofosforados em

Toxicologia Forense. 2012. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012. Disponível em: <http://ria.ua.pt/bitstream/10773/10150/1/tese_nuno valente.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2015.

VAZ, Carlos Manoel Pedro; et al - análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas comunicado técnico Nº 7, dez/96 – Embrapa – disponivel em: <http://www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/CT07_96.pdf>, acesso em 25 set 2015.

VILARINHO, Fernanda. Pesticidas. 2011. Disponível em: <http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/772/1/Pesticidas 2011.pdf>. Acesso em: 12 novembro 2015.

ZAMBOLIM, L. e CHAVES, G.M. - Curso de defensivos agrícolas. Porto Alegre - ABEAS, 1990.