

BIOSFERA: COMPOSTOS ORGÂNICOS TÓXICOS

APOSTILA 03



BIOSFERA: COMPOSTOS ORGÂNICOS TÓXICOS

Muito provavelmente você já ouviu falar na palavra agrotóxico, certo? Tem a ideia que são substâncias químicas utilizadas para controlar ou eliminar um organismo indesejável, correto? E nas palavras defensivos agrícolas, pesticidas ou fitossanitários, você domina? Em termos conceituais, felizmente, são todos sinônimos. Agora você sabe, para ambas as palavras o conceito relacionado é o mesmo.

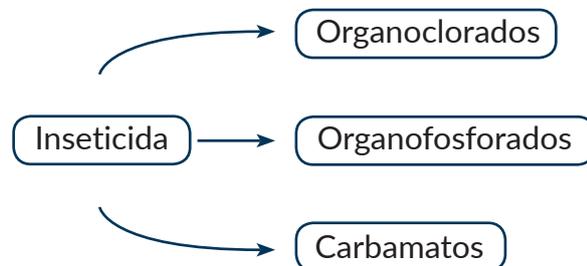
Os pesticidas são classificados de acordo com o organismo alvo, verifique alguns exemplos abaixo:

Tipo de pesticida	Organismo alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Aves
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Micro-organismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de Insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores
Cupicida	Cupins



Uso muito comum de agrotóxicos na agricultura, principalmente no cultivo de algodão, milho e soja.

Os principais pesticidas que serão abordados ao longo da apostila são: Inseticidas e Herbicidas. Iniciando pelos inseticidas, podemos classificar eles em:



Os inseticidas são usados pela sociedade por anos, sejam eles de fontes naturais ou sintéticos, com a finalidade de controlar/eliminar pragas. Um exemplo é o uso de pesticidas para reduzir a incidência de doenças transmitidas por insetos ou roedores que servem como hospedeiros para eles como a malária, febre amarela entre outras. Outro motivo para utilização de inseticidas é controlar e prevenir que determinados insetos ataquem culturas de alimentos.

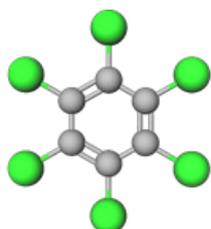


Antigos funcionários da Superintendência de Campanhas de Saúde Pública (Sucam) em ações de combate à Malária.

Muitos dos inseticidas organoclorados foram desenvolvidos durante e após a Segunda Guerra Mundial para substituir substâncias inorgânicas e organometálicas utilizadas até então. Os inseticidas organoclorados apresentam várias propriedades físicas e químicas notáveis:

- Estabilidade frente à decomposição ou degradação no ambiente;
- Solubilidade muito baixa em água, exceto na presença de oxigênio ou nitrogênio;
- Alta solubilidade em ambientes lipofílicos (hidrofóbicos), como os tecidos adiposos em matéria viva;
- Toxicidade alta para insetos, mas baixa para humanos.

Um exemplo é o hexaclorobenzeno, uma estrutura extremamente apolar e insolúvel em água de acordo com sua constituição. A seguir sua estrutura é representada:

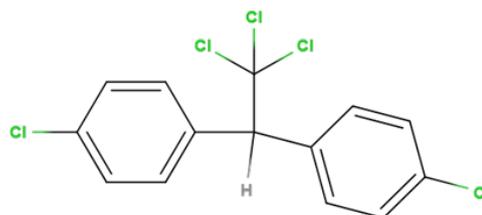


Para expressar o quanto um organoclorado é solúvel em água, costuma-se utilizar partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). O soluto (pesticida) é medido

em termos de mg por litro ($\text{mg/L} = \text{ppm}$) ou μg por litro ($\mu\text{g/L} = \text{ppb}$).

DDT - O PRIMEIRO AGROTÓXICO PARA COMBATER INSETOS

O seu nome conforme as orientações da IUPAC é para-diclorodifeniltricloroetano, e sua fórmula estrutural é dada por:



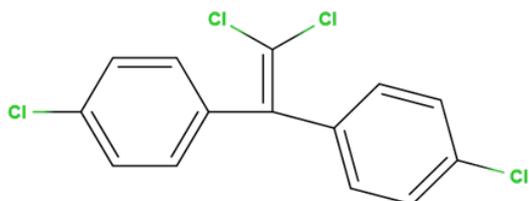
Na década de 50 e 60 do século 20, o DDT foi um dos inseticidas mais utilizados e principalmente seu uso excessivo trouxe alguns problemas para o meio ambiente, como por exemplo afetou a capacidade de reprodução de pássaros. Ganhou popularidade devido ao fato de ser uma molécula com alta estabilidade, baixa pressão de vapor, baixa toxicidade para os seres humanos e também ser seletiva. Ambos os carbonos da cadeia principal, apresentam geometria molecular tetraédrica, ou seja, o DDT adquire uma organização espacial perfeita para atuar nas células nervosas dos insetos.



"DDT é bom para mim" Imagem foi divulgada nos anos 1940 nos E.U.A, como o orgulho americano pela utilização e benefícios do uso do DDT.

Pelo uso excessivo do mesmo, os insetos começaram a produzir uma enzima (DDT-ase), capaz de metabolizar o inseticida e ter como produtos um metabólito conhecido

por DDE (para-diclorodifenildicloroetano) e HCl (ácido clorídrico). De acordo a fórmula estrutural do DDE, a seguir, verificamos que os carbonos da cadeia principal são planares, ou seja, a geometria molecular deles são orientadas conforme a forma de um trigonal plano. Sua organização no espaço, forma tridimensional, não desenvolve a mesma atividade bioquímica que anteriormente.



Por serem muito estáveis, baixa pressão de vapor e por consequência serem persistentes no meio ambiente, o DDT foi banido dos países desenvolvidos. Um outro fator que contribuiu e muito para uma atenção especial com os organoclorados foi a sua acumulação em sistemas biológicos. Aqui, é preciso ficar atento para dois conceitos que envolvem modos diferentes de bioacumulação.

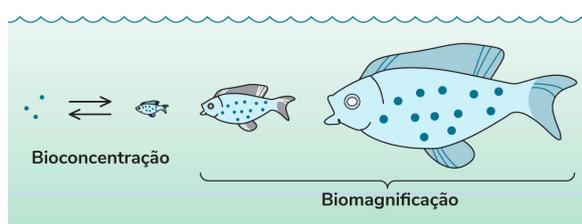
Quando a concentração dos organoclorados aumentam em água, por exemplo, podem se difundir pelo meio aquoso e atravessar as guelras dos peixes e se depositarem nos tecidos adiposos, lembrando que os compostos orgânicos são hidrofóbicos. Esse processo é chamado de **bioconcentração**. Existe um fator que expressa uma razão entre o equilíbrio de concentração de um composto químico específico em um determinado peixe para o valor dissolvido na água vizinha, denotado por **FBC**. É possível estimar com precisão o fator, a partir de um experimento simples experimento de laboratório: estabelecer um equilíbrio entre as camadas de líquidos de um sistema de duas fases feito de água e **1-octanol** ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_2 - \text{OH}$). O octanol é usado para simular a porção gordurosa dos peixes. Os valores

encontrados são expressos em termos do coeficiente de partição, K_{oc} , para uma dada substância. Matematicamente é definido por:

$$K_{oc} = [S]_{\text{octanol}} \div [S]_{\text{água}}$$

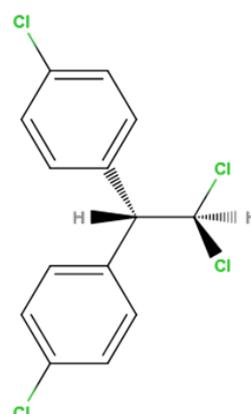
Os colchetes expressam a concentração mol/L. Quanto maior o coeficiente de partição maior será a tendência da espécie química analisada em se ligar com a matéria orgânica presente em solos e sedimentos e, finalmente, ocorrer a migração para os tecidos adiposos dos peixes.

Os peixes podem acumular compostos orgânicos persistentes, aumentando sua concentração conforme a cadeia alimentar, sendo o processo conhecido por **biomagnificação**. Para melhor ilustrar a diferença entre bioconcentração e biomagnificação, acompanhe a figura na sequência:



Dois modos de bioacumulação que ocorrem em material biológico presente em um em lagos, rios e corpos de água em geral.

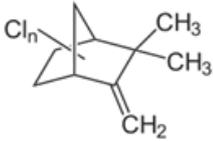
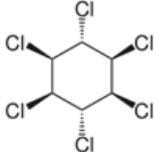
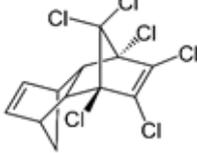
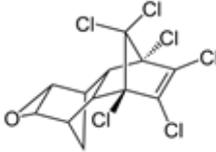
Um derivado do DDT, com ação bioquímica semelhante é o DDD (para-diclorodifenildicloroetano) apenas com a substituição de um dos cloros do grupo $-\text{CCl}_3$ por hidrogênio (- H).



Hidrogênio substituiu o cloro.



OUTROS INSETICIDAS ORGANOCLORADOS

Inseticida	Função	Estrutura química
Toxafeno	Derivado do hidrocarboneto canfeno, após uma reação de cloração parcial. Aplicações na agricultura, como algodão e soja.	
Ciclohexanos hexaclorados	Um dos isômeros (Lindano) foi usado para livrar crianças de piolhos e curá-las da sarna	
ciclopentadieno clorados	Os mais conhecidos são o aldrin e o dieldrin. Os hidrogênios do ciclopentadieno são substituídos por cloro, por meio de reações de substituição. Objetivo era controlar insetos no solo como formigas saúvas, baratas, cupins e gafanhotos.	<p>Aldrina</p>  <p>Dieldrina</p> 

TOXICIDADE E A QUÍMICA

Por definição a toxicidade é o estudo dos efeitos danosos em organismos vivos por meio de substâncias consideradas estranhas a eles. O termo substância, está se referindo tanto as espécies químicas de ocorrência natural e as sintéticas. Nos estudos da toxicologia, podemos distinguir dois efeitos principais, são eles:

Agudo	Crônico
Há uma resposta rápida e grave a uma dose alta, porém de curta duração em relação a uma substância química tóxica.	Dose relativamente baixa, contínua e prolongada e apresenta um espaço de tempo considerável entre a exposição inicial e a manifestação do efeito.

É possível que uma determinada espécie química apresente ambos os efeitos, crônico e agudo, iniciando por uma rápida irritação na pele e evoluindo para um câncer de pele ao longo do tempo.

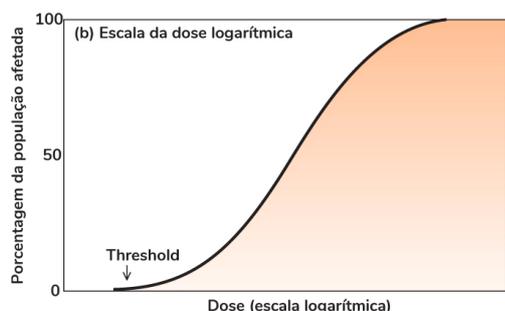
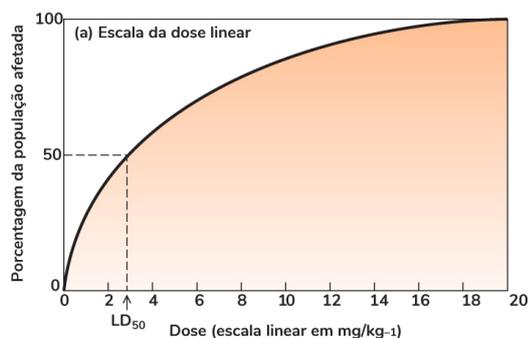
Existem três tipos de efeitos danosos que merecem maior atenção da população humana. São eles:

- **Mutagênicos:** Quando espécies químicas causam mutações no DNA, a maioria das quais é perigosa.
- **Carcinogênicos:** Para constituintes causadoras de câncer;
- **Teratogênicos:** Espécies químicas presentes na mãe que causam defeitos de nascença no feto.

Um índice utilizado para toxicidade aguda é a DL_{50} (dose letal). O conceito por trás da dose letal é:

A quantidade (dose) para matar 50% de uma população de organismos vivos em estudo.

Nos testes a dose é expressa em termos de massa do composto químico (em miligramas) por unidade da massa do corpo do animal em quilogramas (kg), mg/kg. A divisão pela massa do corpo é necessária, pois a toxicidade é inversamente proporcional ao tamanho do indivíduo (lembrando que em uma população cada indivíduo apresenta uma massa específica). Quanto menor o valor para a DL_{50} significa dizer que a espécie química avaliada é extremamente tóxica, pois com apenas uma pequena quantidade é capaz de ser letal para 50% de uma população de indivíduos estudada.



Além da dose letal, pode ser expresso em termos de dose oral letal, conhecido por DOL_{50} . A diferença está em como o composto químico foi administrado, no caso do DOL o mecanismo é via oral, um exemplo é o DDT aplicado em ratos, a dose oral letal é de 110 mg/kg.

A toxicidade também pode variar de acordo com sua administração, podendo ser classificada por faixas coloridas, observe o quadro a seguir:

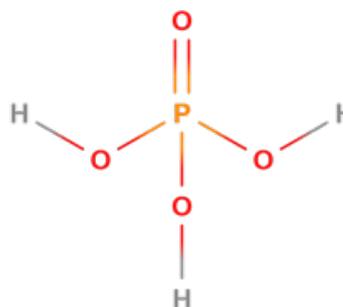
Classe toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg/Kg)	Faixa Colorida
I	Extremamente Tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente Tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Mediamente Tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco Tóxico	Entre 500 e 5.000	Verde



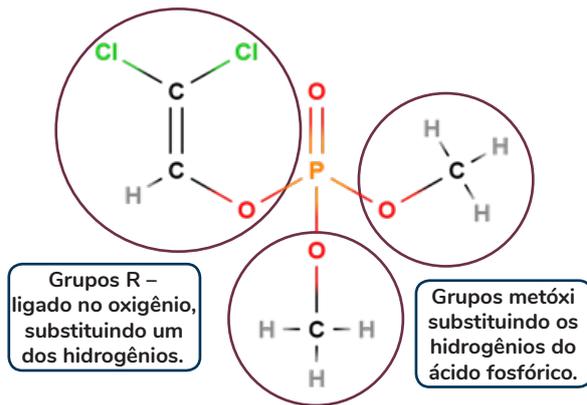
Classificação dos agrotóxicos conforme sua toxicidade. Ambos os rótulos são identificados com cores específicas.

INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS E CARBAMATOS

Para entender a fórmula estrutural dos organofosforados temos que lembrar do ácido fosfórico e pensar que são derivados. O ácido é representado por sua fórmula molecular como H_3PO_4 ou estrutural:



Para os organofosforados do tipo A, temos 2 hidrogênios substituído por grupos metil (originando o grupo metóxi) ou etil (originando o grupo etóxi). Para um dos hidrogênios, temos um grupo R mais longo e complexo.

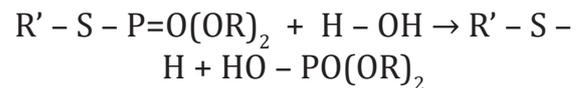


O mecanismo de ação dos organofosforados é baseado na inibição da enzima acetilcolinesterase, responsável por degradar a acetilcolina, no sistema nervoso; portanto, funcionam como veneno para a comunicação entre as células nervosas. Apresentam propriedades físicas e químicas distintas, pois os organofosforados não se acumulam ao longo da cadeia alimentar e também não são persistentes, ou seja, sofrem reações químicas. É possível classificá-los em três tipos:

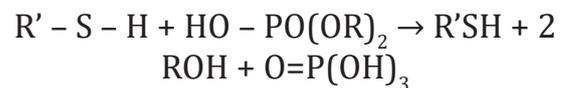
Tipos	Exemplos Específicos
A	<p>Diclorvos</p>
B	<p>Parationa</p>
C	<p>Malationa</p>

A diferença entre os tipos dos organoclorados, estão exatamente nas indicações representadas por círculos.

O fato dos organofosforados não serem persistentes no meio ambiente, é descrito pelas reações de hidrólise que ocorrem. As ligações entre P - S e P - O nos organofosforados são separadas pela adição de H ao átomo de enxofre ou oxigênio e OH no fósforo. Em linhas gerais temos que:



Como os produtos são intermediários, a reação química se processa para a formação de substâncias não tóxicas como ácidos fosfóricos, álcoois e tióis, por exemplo.



Os Diclorvos são inseticidas que não apresentam enxofre em sua fórmula, por esse motivo recebem a classificação do tipo A. Sua volatilidade é considerada elevada e a dose letal (DL₅₀) é igual a 25 mg/kg em ratos.

A Parationa é considerada muito tóxica, pois sua DL₅₀ = 3 mg/kg, ou seja, é necessária uma quantidade muito pequena para que metade da população de organismos vivos sejam mortas. O pesticida apresenta um nível de toxicidade tão alta para os organismos vivos (principalmente para nós, seres humanos) que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, proibiu sua utilização e comercialização de acordo com a Resolução 2.297. Veja a seguir a resolução na íntegra, extraído do site da ANVISA:

Proibido uso de agrotóxicos com Parationa Metílica

Ingrediente ativo de agrotóxicos, a Parationa Metílica está proibida no Brasil a partir de 1º de setembro de 2016.



A utilização da Parationa Metílica está proibida no Brasil. A determinação foi publicada nesta segunda-feira (29/8), no Diário Oficial da União (DOU).

Na edição do Diário Oficial da União, a Resolução 2.297 determina o cancelamento dos informes de avaliação toxicológica de todos os produtos agrotóxicos a base do ingrediente ativo Parationa Metílica desde o dia 1º de setembro deste ano. Portanto, com a publicação da resolução a utilização da Parationa Metílica está proibida no Brasil desde então.

A proibição se deve à conclusão da Anvisa de que o ingrediente ativo se enquadra nos seguintes critérios proibitivos de registro previstos na legislação brasileira:

- É mutagênico;
- Causa danos ao sistema reprodutor;
- É mais perigoso para o homem do que demonstrado em testes com animais de laboratório;
- Possui indícios de causar distúrbios hormonais.

A substância teve sua retirada programada do mercado brasileiro segundo os critérios dispostos na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 56/2015. A norma determinou que, a partir de 1º de junho de 2016, os agrotóxicos a base de Parationa Metílica não poderiam mais ser comercializados.

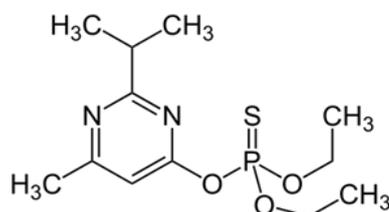
A RDC estabeleceu que, a partir de 1º de setembro de 2016, as empresas

responsáveis pelos produtos deveriam iniciar o recolhimento dos estoques remanescentes em poder dos agricultores em um prazo máximo de 30 dias, não podendo se estender por mais de 90 dias.

De acordo com a decisão tomada pela Anvisa, a monografia da Parationa Metílica será mantida até 31 de dezembro de 2017, apenas para fins de monitoramento de seus resíduos em alimentos.

http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/proibido-uso-de-agrotoxicos-com-parationa-metilica/219201/pop_up?_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_viewMode=print&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_languageId=pt_BR

Cabe ressaltar que nos E.U.A o pesticida foi proibido em 1991. Um outro inseticida também do tipo B e conhecido é o **Diazinon**. Sua estrutura é representada adiante, observe que o elemento fósforo, considerado o elemento químico central, realiza uma ligação dupla com o enxofre e três ligações simples com três oxigênios distintos.



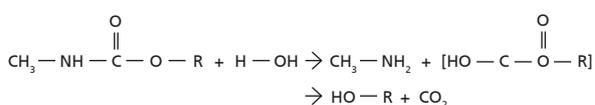
Para os organofosforados do tipo C, o que ganha mais destaque é o **Malation** (traduzido para malationa). Em termos de $DL_{50} = 885 \text{ mg/kg}$ não é considerado tóxico, o problema está na estocagem. Caso o mesmo seja estocado de forma inadequada, é transformado em um isômero 100 vezes mais tóxico.

INSETICIDAS CARBAMATOS

São pesticidas derivados do ácido carbâmico, em que um/ou os dois hidrogênios ligados ao nitrogênio podem ser substituídos por grupos alquila (R^2 e R^3) e o outro hidrogênio ligado ao oxigênio é substituído por um grupo orgânico mais longo e complexo (R^1).

Estrutura do Ácido Carbâmico	Fórmula geral de um carbamato

O mecanismo de ação é diferente dos organofosforados, apenas pelo fato em que é o átomo de carbono, em vez de ser o fósforo, que ataca a enzima destruidora de acetilcolina. Também sofrem hidrólise e se decompõem em produtos não tóxicos.



Alguns exemplos são:

Nome	Exemplo
Carbofurano	
Carbaril	
Aldicarbe	

Tanto os organofosforados quanto os carbamatos, ambos resolvem as variáveis de não serem persistentes no meio quando comparados com os organoclorados. Mas, sua toxicidade para humanos e animais aumenta consideravelmente na sua forma ativa.

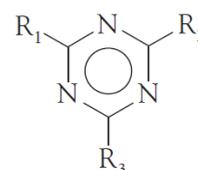
HERBICIDAS

São pesticidas utilizados para eliminar plantas indesejáveis (ervas daninhas) sem

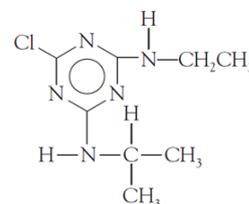
causar prejuízo para a vegetação ao seu entorno. As principais classes são:

Atrazina e outras triazinas

São herbicidas aromáticos em que os átomos de carbono e nitrogênio estão alternados em um anel aromático de seis membros. Sua fórmula geral é compreendida por:



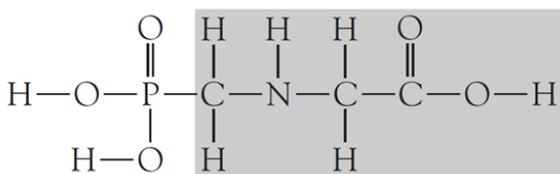
O composto mais conhecido do grupo é a atrazina, introduzida em 1958 para destruir ervas daninhas em campos de milho. Em sua estrutura o agrupamento R_1 é substituído por cloro (-Cl), o R_2 por $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ e R_3 é $\text{-NH-CH(CH}_3)_2$.



O mecanismo de ação está no bloqueio da fotossíntese da planta. No solo a atrazina é degradada por micro-organismos, uma das reações é substituir o cloro (R_1) por um agrupamento hidroxila não sendo tóxico para as plantas. Um outro caminho bioquímico possível é substituir o grupo etil ou iso-propil por hidrogênio, porém esses metabólitos são tóxicos para a planta. Em termos de propriedades físicas e químicas, a atrazina é moderadamente solúvel em água (30 mg/L). Para remover o agrotóxico do meio aquoso, se faz necessário a utilização de carvão ativo. Em termos de bioacumulação não temos um problema representativo para a atrazina.

FOSFONATO

O exemplo mais amplamente conhecido e utilizado da referida classe é o glifosato. Sua estrutura é similar aos organofosforados, porém um dos oxigênios ao redor do fósforo é substituído por um grupo orgânico - neste caso um grupo metileno, -CH₂ ligado a um α-aminoácido chamado de glicina.

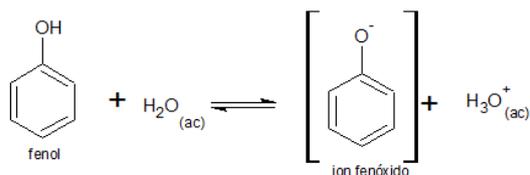


O seu mecanismo de ação é impedir a síntese de ácidos amínicos contidos no anel aromático do benzeno, o qual impede a síntese de proteínas. O herbicida não é seletivo, pois todas as plantas são afetadas, por esse motivo é usado para iniciar uma nova cultura de plantio. Comercialmente o pesticida é conhecido por Roundup.

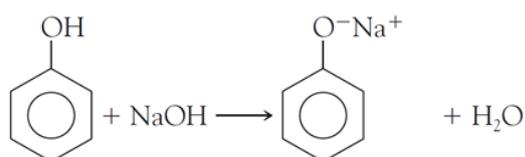
É solúvel em água, mas também se aderem ao solo. O motivo para essa propriedade está que o glifosato na sua forma iônica se encontra com carga positiva no nitrogênio devido a ligação com um H⁺_(aq) proveniente do meio aquoso. Favorecido por sua estrutura iônica, é atraído aos locais em que a troca de íons (troca iônica) ocorrem no solo. Por consequência não sendo carregado para as águas subterrâneas.

Herbicida Fenóxi

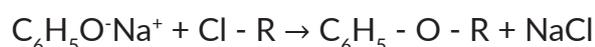
Para melhor entender os compostos orgânicos classificados no presente grupo, vamos analisar a molécula orgânica de partida, chamada de fenol. A classe química dos fenóis é definida como uma hidroxila (-OH) ligada em um anel aromático. Dentre as suas propriedades físicas e químicas, os fenóis são levemente ácidos:



Em meio aquoso básico, a reação química de neutralização ocorre e um dos produtos é fenóxido de sódio. Na sequência, observe a representação da reação química descrita:



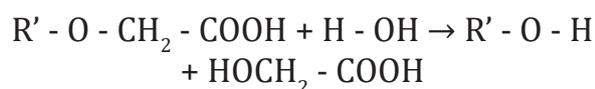
O grupo O⁻Na⁺ é reativo, podendo essa propriedade ser utilizada para preparar moléculas contendo a ligação C - O - C. Caso um haleto orgânico, R - Cl, seja aquecido com o íon fenóxido temos os seguintes produtos:



Os principais compostos orgânicos da classe são:

Nome	Estrutura	Propriedades
2,4 D (ácido 2,4-dicloro fenoxiacético)		Usado para matar ervas de folhas grandes em gramados e em campos agrícolas.
2,4,5 T (ácido 2,4,5-tricloro fenoxiacético)		Efetivo para eliminar mato.

Sofrem reações de hidrólise no ambiente, conforme reação abaixo:



✉ contato@biologiatotal.com.br

f [/biologiajubilit](#)

▶ [Biologia Total com Prof. Jubilit](#)

📺 [@biologiatotaloficial](#)

📷 [@paulojubilit](#)

🐦 [@Prof_jubilit](#)

📌 [biologiajubilit](#)

📍 [+biologiatotalbrjubilit](#)

Biologia
PROF. PAULO JUBILUT *total*