

ORGANOCOLORADOS E ORGANOFOSFORADOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E SEUS EFEITOS POTENCIAS À SAÚDE HUMANA

ORGANOCHLORINES AND ORGANOPHOSPHATE: KEY CHARACTERISTICS AND THEIR POTENTIAL EFFECTS ON HUMAN HEALTH

BRUNO CESAR CIRCUNVIS. Biólogo, Especialista em Biotecnologia pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Endereço para Correspondência: Rua Brasil, 769, Centro, Cep 87160-000, Mandaguauçu, Paraná, Brasil. brunuagainst@hotmail.com

RESUMO

Pesticidas organoclorados são substancias altamente resistentes a degradação tanto por meios químicos biológicos, pouco solúveis em água, semi-voláteis e altamente lipofílicos, características responsáveis pela bioacumulação desses compostos no meio ambiente pela biomagnificação através da cadeia trófica e de seu uso indiscriminado e errôneo. Em humanos, a principal fonte de exposição em populações não expostas ocupacional mente é através da alimentação e seu manuseio incorreto mediante a falta de orientação, podendo causar efeitos genotóxicos. Atualmente a maioria dos organoclorados tem uso restrito ou foram definitivamente proibidos no Brasil, assim como em varias partes do mundo. Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizada pesquisa bibliográfica, com leitura, fichamento e análise de referencial teórico sobre o tema, com intuito de abordar as principais características químicas e biológicas e seus efeitos potencias a saúde humana e outros organismos evidenciando assim um problema de saúde publica.

PALAVRAS-CHAVES: Organoclorados, Genotoxicidade, Tratamento de Efluentes.

ABSTRACT

Organochlorine Pesticides are substances highly resistant to degradation both through organic chemicals, poorly water-soluble, semi-volatile and highly lipophilic, features responsible for accumulation of these compounds in the environment for biomagnification through the food chain and its indiscriminate use and erroneous . In humans, the main source of exposure in populations not exposed occupational mind is through food and its mishandling by the lack of guidance, may cause genotoxic effects. Currently the majority of organochlorine use has been restricted or banned permanently in Brazil, as well as in various parts of the world. The development of this work was to use literature, with reading, categorizing and theoretical analysis on the subject, aiming to address the key chemical and biological characteristics and

their potential effects on human health and other organizations, thus emphasizing a public health problem.

KEYWORDS: Organochlorines, Genotoxicity, Wastewater Treatment.

INTRODUÇÃO

A ação da agricultura moderna nas áreas agrícolas tem prejudicado seu meio ambiente e, quase sempre, possui uma característica exploratória, principalmente, aponta o modo como o homem lida com a natureza no campo. No Brasil, a agricultura, até os anos 80, não dispunha de uma legislação sobre o uso de defensivos agrícolas. (DE PAULA, 1998).

O mercado livre é, muitas vezes, falho de orientação aos produtores, que desconheciam a extensão do uso de defensivos, acabavam por levar o agricultor a aplicar as quantidades de insumos que julgavam corretas, sem o parecer de um técnico especializado no assunto.

A população passa, então, a ter conhecimento do risco que vinha correndo quanto ao trato com os defensivos agrícolas. Isto ocorre a partir do momento em que a questão ambiental passa a ser mencionada com mais frequência nos meios de comunicação e entre os órgãos nacionais, estaduais e municipais ligados ao meio ambiente.

A partir da década de 80, as matérias jornalísticas a respeito da relação do homem com seu meio ambiente começam a aparecer com mais frequência nos jornais de todo o país. Encontramos, nos jornais, várias reportagens sobre o uso de agrotóxicos referentes ao período estudado, o qual foi limitado à década de 80. Entre os temas enfocados, podemos citar: o mau uso dos agrotóxicos e fertilizantes, alimentos contaminados, desequilíbrio no habitat das aves pela simplificação do agroecossistema e a conseqüente extinção dessas espécies, morte de pessoas por intoxicação, compactação do solo, entre outros.

Assim os defensivos agrícolas, são na maioria das vezes, produtos químicos de ação prolongada, que permanecem nas águas e no solo por décadas seguidas. É o caso do DDT, que entra na composição de alguns pesticidas. Sua longa duração permite detectar sua presença no solo, mesmo que o produto tenha deixado de ser aplicado.

Esses produtos tóxicos de longo prazo podem contaminar as águas diretamente por despejo na água, por transporte atmosférico por longas distâncias ou por lixiviação de solos ou de vegetais contaminados.

A infiltração de pesticidas agrícolas nas águas subterrâneas tornou-se, aliás, no limiar dos anos 90, uma grande preocupação para os produtores de água potável.

A questão envolvendo os pesticidas, herbicidas e fertilizantes é bem mais complexa do que aparenta. As conseqüências que estes insumos provocam dentro de um determinado ecossistema ou agroecossistema são extremamente comprometedoras.

Além disso, pelo que indicam as pesquisas científicas apontadas por estudiosos que tratam da questão, não é possível detectar ainda a extensão dos danos causados pela moderna agricultura.

As propriedades servidas por esses cursos d'água muitas vezes utilizam-nos como bebedouro para os animais, que, como resultado, acabam contaminados pelas toxinas contidas nas águas, e até morrendo em conseqüência disso.

As aves que ainda restam são também atingidas, muitas vezes, ingerem sementes contaminadas por agrotóxicos ou bebem água contaminada, o que causa muitas vezes a sua morte. A médio e longo prazo, a sobrevivência de toda a espécie é posta em risco.

O problema, porém, que mais afeta os ecossistemas já simplificados dos espaços agrícolas do Paraná é o tipo de tratamento dado ao solo.

Os primeiros pesticidas altamente tóxicos usados eram os organocloretores como o DDT, seguidos, depois do início dos anos 50, pelos organofosforados, que são muito mais tóxicos, apesar de menos persistentes que os organocloretores.

Durante décadas, havia pouco controle sobre o seu uso e, mesmo nos anos 80, somente alguns dos mais tóxicos tinham sido banidos. Como atualmente, só 1% da quantidade de pesticidas borrifada atinge as pragas, são muito mais tóxicas, mesmo em doses mínimas.

Os produtores ao fazerem uso excessivo de fertilizantes supondo que estão melhorando a terra estão, na verdade, prejudicando-a pois o excesso é tão ou mais prejudicial que a falta, onde seria necessário um acompanhamento que o agricultor deve fazer um exame de seu solo para aplicar o que realmente é necessário.

Segundo alguns agrônomos a queda da produção agrícola está associada a três fatores básicos: solo, vegetação e clima, e isto não é levado em conta pelos produtores. Estes consideram apenas a fertilidade do solo como o fator responsável pela produtividade, daí aplicarem de forma errônea os fertilizantes.

O excesso de fertilizantes, principalmente do nitrogênio, que entra na composição dos nitratos e tem a função de melhorar a qualidade dos nutrientes de qualquer cultura, não se acumula no solo, é facilmente arrastado para os cursos d'água subterrâneos ou para os rios, termina por elevar o teor de nitrato nas águas superficiais e subterrâneas.

O nitrato, apesar de ser um alimentador importante para a natureza, quando em excesso causa danos irreparáveis. Ele, juntamente com o fosfato, ao contaminar as águas, causa a existência de um excesso de alimentos nesse meio aquático, provocando a proliferação desmedida de algas.

Estas, por sua vez, consomem uma grande quantidade de oxigênio, matando por asfixia plantas e peixes, além de causar aos humanos, doenças cancerígenas, entre outras doenças mutagênicas.

Os nitratos, por sua vez, têm outro inconveniente, relativo à água potável, assim normalmente não deve haver mais do que 50/mg por litro de nitratos. Ao se transformar em nitritos, os nitratos provocam em recém nascidos ou nos fetos das mulheres grávidas uma doença do sangue, a “doença azul”, ainda não se sabe ao certo se provocam a produção de nitrosaminas cancerígenas.

Os agrotóxicos também passam pelo mesmo processo dos fertilizantes, são levados, por escoamento, para os rios, lagos e lençóis freáticos, acabando por contaminá-los e por alterar os ecossistemas. Os agrotóxicos de potencial mais duradouro são os responsáveis pelos maiores danos, como é o caso dos organoclorados. (DE PAULA, 1998).

Surgimento dos organoclorados

Em 1940, Paul Mueller, da companhia suíça GEISY, observou que o DDT, sintetizado por Zeidler em 1874, era um potente inseticida.

A sua observada propriedade de inseticida, aliada à baixa solubilidade em água, e alta persistência e sua forma de ação desconhecida até aquele momento, propiciou resultados verdadeiramente notáveis e seu uso rapidamente se expandiu.

Durante a Segunda Guerra Mundial, o DDT em pó foi pulverizado na pele da população para prevenir epidemias de tifo transmitidas por piolhos, que causavam alta mortalidade.

Este, também foi utilizado em grandes áreas do globo terrestre para eliminar o mosquito vetor da malária (KONRADSEN et al., 2004).

Mais tarde, o DDT foi utilizado no controle de pragas da agricultura, particularmente em colheitas com alto rendimento econômico.

O problema surgiu quando o DDT, à semelhança de todos os organoclorados, reduziu sua eficácia, obrigando o uso de dosagens cada vez maiores. (BENN & McAULIFFE, 1981; OTTAWAY, 1982; MARICONI, 1985).

Por isso, procurou-se desenvolver, em grandes laboratórios especializados, fórmulas que se caracterizavam por maior eficácia e maior biodegradabilidade

Assim com o passar dos anos, no entanto, a promessa de estar livre de insetos foi nula, e o milagre químico, que tinha dado início à era dos pesticidas, não ocorreu, e o poder residual considerado como de qualidade decididamente positiva desses compostos começou a ser observado como sério problema, o qual trazia significado ecológico de extrema gravidade. (TURK, 1989).

A ação residual dos organoclorados era devida à sua estabilidade química, que lhes conferia prolongada persistência no ambiente, havia contaminado praticamente todos os ecossistemas, sendo detectados nos mais variados substratos e tendo provocado a inquietação dos estudiosos do assunto e da população em geral.

Na segunda metade da década de 60, muitos países trataram de intensificar as pesquisas relacionadas ao assunto e, ao mesmo tempo tomaram medidas legais, restringindo ou proibindo seu emprego (MATUO et al., 1990).

Em 1962, a bióloga norte-americana Rachel Carson lançou um livro que iniciou uma verdadeira revolução na civilização mundial. Com o título de Primavera Silenciosa, esse livro denunciava os efeitos altamente nocivos e alarmantes que os inseticidas, quando aplicados sem critério, podiam produzir sobre toda a natureza.

O nome 'Primavera Silenciosa' fora adotado para significar que, em consequência do uso indiscriminado dos inseticidas, os pássaros e outros animais iriam desaparecer dos bosques, das florestas e dos jardins. Assim, ao invés primaveras alegres e ruidosas, com o canto dos pássaros e movimento incessante de todos os animais construindo seus ninhos, após, alguns anos, o silêncio imperaria nesses ambientes (DAMATO, 2001).

Assim sendo, o livro causou grande impacto tanto nas pessoas como nas indústrias que fabricavam tais inseticidas, que tentaram desmentir os fatos contados no livro, mas pouco a pouco, começaram a aparecer novos resultados de análises e experiências feitas em todas as partes do mundo, e todos confirmaram a grande verdade, as pessoas estavam contaminando seu meio ambiente com substâncias tóxicas que, uma vez aplicadas, não eram mais eliminadas da natureza; ao contrário, acumulavam-se, aumentando sua concentração na teia alimentar chegando até mesmo no leite e em ovos, que constituem o alimento do ser humano.

No Brasil, a partir de 1970, a produção agrícola sofreu grandes transformações, pacotes tecnológicos ligados ao financiamento bancário obrigavam os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários.

Entre tais insumos, estavam os pesticidas, que eram recomendados para o controle de pragas e doenças, como método de resguardar o potencial produtivo das culturas.

Esse método obrigava aplicações sistemáticas de pesticidas, mesmo sem ocorrência das pragas, resultando em pulverizações excessivas e desnecessárias (RUEGG et al., 1991).

Os organoclorados ou compostos de carbono, hidrogênio e cloro, são extremamente persistentes no meio ambiente e se acumulam em diversos compartimentos ambientais.

A persistência no ambiente é definida pelo tempo que o produto químico leva para perder pelo menos 95% de sua atividade, ou seja, para se decompor em estruturas mais simples, basicamente CO₂ e H₂O, sob condições ambientais e usos habituais.

Aqueles que não são persistentes levam de uma a três semanas para serem degradados, os de persistência moderada, de 1 a 18 meses e os persistentes, dois ou mais anos. (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2003).

Devido à característica de persistência no ambiente, estes compostos têm maior chance de penetrar nas diversas cadeias alimentares e permanecer, por tempo indeterminado, no ecossistema e o que torna a esses compostos perigosos a saúde, além de sua persistência, é

o fato de serem lipossolúveis e de difícil eliminação, assim acumulam-se no tecido adiposo da cadeia animal.

Há estimativa de que cerca de 96% da exposição humana aos organoclorados e dioxinas dá-se por meio de ingestão de alimentos principalmente de origem animal como peixes, carnes, ovos, leite e seus derivados. (BIRMINGHAMET al., 1989; NAKAGAWA et al., 1999).

A acumulação em tecidos gordurosos é a característica que determina a capacidade dos componentes organoclorados de biomagnificação. Assim, uma ingestão pequena, como 1/10 de 1 parte por milhão na dieta, pode resultar em cerca de 10 a 15 ppm (partes por milhão) no organismo, um incremento de 100 vezes ou mais. (LOWRENCE, 1976).

Após cerca de 30 anos de uso extensivo dos organoclorados em todo mundo, somente no início da década de 70 intensificaram-se os estudos clínico-epidemiológicos para investigar a associação entre exposição e patologias humanas, principalmente os cânceres.

Ainda geralmente há um período muito longo entre a exposição a uma substância reconhecidamente carcinogênica e o surgimento de câncer, o que dificulta o estabelecimento de uma associação de causa e efeito. (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2003).

No Brasil, no início dos anos 50, a introdução de inseticidas fosforados para substituir o uso do DDT, veio acompanhada de um método cruel, onde era ensinado que para misturar o DDT, formulado como pó solúvel na água, o agricultor deveria usar o braço, com a mão aberta girando meia volta em um e outro sentido, para facilitar a mistura. Contudo, quando o agricultor tentava repetir a técnica com o Parathion, primeiro fosforado introduzido no Brasil, caía morto, fulminado, fato que se repetiu em diversas regiões do país. (A HISTORIA..., *online*, 2009).

Outro fato histórico importante correlacionado com o uso desses produtos foi a Guerra do Vietnã, ocorrida entre os anos de 1954 e 1975, onde o país se dividiu em duas metades: o Vietnã do Norte, apoiado pelos soviéticos e chineses e o Vietnã do Sul, fortemente armado pelos norte-americanos que para lá enviaram milhares de soldados.

Dentre todas as armas de guerra presentes, destacaram-se os herbicidas desfolhantes (o mais famoso ficou conhecido como "agente laranja"), que foram utilizados pelos norte-americanos devido a forte formação de guerrilha vietnamita era composta por guerrilheiros que se escondiam nas florestas, formando tocaias e armadilhas para os soldados americanos, a aspersão de nuvens de herbicidas por aviões fazia com que as árvores perdessem suas folhagens, dificultando a formação de esconderijos, onde mais de 100 milhões de toneladas de Agente Laranja e outros herbicidas foram despejados no Sudoeste da Ásia para desfolhar áreas florestais e, dessa forma, expor o inimigo.

Entre 1965 a 1970, quando os Estados Unidos interromperam o uso, cerca de 50.000 pessoas do corpo militar das Forças Armadas americanas e um número desconhecido de vietnamitas foram expostos à substância e ficaram contaminados.

Ainda hoje os efeitos causados por essas substâncias são de fato observados na população vietnamita, onde várias doenças já foram associadas sua exposição como tumorações em diversos tipos de tecidos, como medula óssea, tecidos linfáticos, ossos e músculos câncer no sistema respiratório, hipotireoidismo ou bócio, causa de dores de cabeça, retardamento mental, perda de memória, deficiências imunológicas minam as defesas do organismo causando queda de anticorpos deixando o caminho aberto para uma infinidade de doenças tropicais, má formações congênitas, causando deformações corporais, baixo QI e, em casos graves, retardamento mental entre outras doenças Neuropatias periféricas, como diabetes melito e erupções cutâneas graves. (AGENTE LARANJA..., *online*, 2009).

Estima-se que a produção global de compostos químicos sintéticos tenha aumentado de 1 milhão de toneladas para 400 milhões de toneladas entre a década de 30 e os dias atuais (DUARTE, 2002).

Principais características dos pesticidas e seus efeitos potenciais à saúde humana

Os organoclorados, isto é, compostos de carbono, hidrogênio e cloro, são extremamente persistentes no meio ambiente se acumulam em diversos compartimentos ambientais.

Há muitas formas de classificar os agrotóxicos, entre elas a finalidade, modo de ação, persistência, deslocamento, duração do efeito do tratamento, toxicidade, origem, grupo químico.

A persistência no ambiente é definida pelo tempo que o produto químico leva para perder pelo menos 95% de sua atividade, ou seja, para se decompor em estruturas mais simples, basicamente CO₂ e H₂O, sob condições ambientais e usos habituais.

Aqueles que não são persistentes levam de uma a três semanas para serem degradados, os de persistência moderada, de 1 a 18 meses e os persistentes, dois ou mais anos, sendo assim a maioria dos organoclorados são classificados como persistente. (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2003).

Compostos clorados de carbono como o hexaclorociclohexano(HCH), diclorodifeniltricloroetan(DDT), policlorados dibenzodioxinas (PCDDs) e policlorados dibenzo furanos (PCDFs) são distribuídos globalmente no ambiente.

Devido à característica de persistência no ambiente, os organoclorados têm maior chance de penetrar nas diversas cadeias alimentares e permanecer, por tempo indeterminado, no ecossistema.

O que torna esses compostos danosos, além do seu efeito acumulativo, é o fato de serem lipossolúveis e de difícil eliminação.

Eles permanecem estocados no tecido adiposo da cadeia animal, o que faz com que os animais constituam-se em verdadeiros compartimentos de reserva desses produtos. (NAKAGAWA ET AL., 1999).

As pessoas são expostas inadvertidamente a esses compostos, por meio de inúmeras fontes, sendo os alimentos, a mais importante. Há referência de que cerca de 96% da exposição humana aos organoclorados e dioxinas dá-se por meio de ingestão de alimentos principalmente de origem animal como peixes, carnes, ovos, leite e seus derivados. (BIRMINGHAM ET AL., 1989).

A acumulação em tecidos gordurosos é a característica que determina a capacidade dos componentes organoclorados de biomagnificação. Assim, uma ingestão pequena, como 1/10 de 1 parte por milhão na dieta, pode resultar em cerca de 10 a 15 ppm (partes por milhão) no organismo, um incremento de 100 vezes ou mais (LOWRENCE, 1976).

Ainda dentre os efeitos dos agrotóxicos está a contaminação de espécies que não interferem no processo de produção que se tenta controlar (espécies não alvos), as quais incluem-se a espécie humana.

Com raras exceções, os efeitos tardios desses compostos sobre a saúde humana são difíceis de detectar, em função de dificuldades metodológicas de extrapolação dos resultados.

Dentre os mais sérios danos destes compostos está a genotoxicidade, que merece atenção especial, em função da natureza irreversível do processo. (NUNES, 1998).

Outra consideração importante é o aumento da incidência nas alterações no desenvolvimento do trato reprodutivo e na fertilidade masculina observados nas últimas décadas, decorrentes do aumento da exposição intra-uterina a compostos estrogênicos e antiandrogênicos, como os organoclorados (COLBORN, 2002).

Ainda existem poucos estudos que apontam a relação dos organoclorados com o sistema nervoso, mas sabe-se que este tipo de exposição diminui a velocidade de condução em nervos motores e alguns sugerem a relação destes praguicidas com o mal de Parkinson (FLEMING E COL., 1994).

O Jornal do Brasil noticiou em sua edição de 23/3/2002, que a Doença de Parkinson, enfermidade que atingiu o ator canadense Michael J. Fox sofreu precocemente, está

relacionada com sua exposição a agrotóxicos ocorrida durante as filmagens de uma série de TV realizada na Colúmbia Britânica, província madeireira do Canadá, onde era disseminado o uso de agrotóxicos (DUARTE, 2002).

Outro perigo potencial tanto pela exposição múltipla e contínua quanto pelas condições de trabalho pode agravar consideravelmente os efeitos produzidos por estes contaminantes químicos, pois, no meio rural quase sempre as residências e escolas se situam muito próximas das lavouras.

Tais fatos fazem com que as crianças que não estão diretamente expostas durante o trabalho sejam alvo da contaminação por várias rotas como ar, água e solo.

Outra via de exposição somatória chamada de “Paraocupacional” refere-se ao transporte de contaminantes para dentro das residências por intermédio das roupas.

Os POP’s, que valem tanto para o inglês “persistent organic pollutants”, quanto para o português “poluentes orgânicos persistentes”, pertencem a três categorias de substâncias: os inseticidas deliberadamente dispersos em terras agriculturáveis, produtos industriais cuja dispersão ambiental foi não intencional e, subprodutos de vários tipos de manufaturas ou processos de combustão.

As primeiras evidências do perigo potencial destes compostos surgiram há mais do que 50 anos atrás quando foram descobertos resíduos de DDT em tecido adiposo humano e no leite materno. (BERNES, 2005)

Poucos anos mais tarde naturalistas relacionaram a diminuição da espessura das cascas de ovos com a diminuição da população de pássaros. Em 1985 a EPA, agência de proteção ambiental americana, do inglês “Environmental Protection Agency” classificou as dioxinas, POPs gerados pela combustão de materiais clorados, como os mais potentes carcinogênicos jamais testados em laboratório (WWF, 2006).

Em relação ao seu grau de toxicidade, (LARA; BATISTA, 1992), diz que para distinguir seu grau de toxicidade, os praguicidas são classificados em quatro classes toxicológicas.

A classificação toxicológica é baseada na identificação do componente de risco referente a uma substância química e diferencia a toxicidade dos praguicidas, com base no ingrediente ativo e sua formulação.

A toxicidade aguda oral, dérmica (DL50) e inalatória (CL50) para ratos em relação aos praguicidas foram o princípio fundamental da classificação sendo que valores de DL50 dérmica tiveram uma forma de classificação mais rígida do que os valores da DL50 oral.

Quimicamente, os praguicidas são classificados como compostos inorgânicos ou orgânicos.

Os Inorgânicos embora conhecidos pelos povos gregos, romanos e chineses muitos séculos antes da nossa era (arsênico e enxofre), o uso moderno dos inseticidas de 1867, quando um produto chamado Verde-Paris foi preparado comercialmente e usado contra um grande número de pragas. Após essa data, outros produtos inorgânicos apareceram, como aqueles à base de bário, boro, flúor, antimônio, tálio, chumbo, cádmio, mercúrio, além da calda sulfocálcica e os óleos minerais.

Como desvantagens, destacam-se sua acumulação nos tecidos orgânicos, estabilidade e longa persistência no ambiente por serem à base de metais. Possuem alta toxicidade e não têm antídotos. Sua importância reduziu-se bastante com o aparecimento dos praguicidas orgânicos; hoje não totalizam 10% dos produtos em uso. (LARA; BATISTA, 1992)

Já os praguicidas orgânicos (denominados assim devido à presença do átomo de carbono na fórmula) constituem o grupo de maior importância. São divididos em “sintéticos” (compostos produzidos pelo homem) e naturais. A utilização pelo homem de compostos orgânicos naturais é remota.

Os de origem vegetal constituem a maioria deste grupo, sendo os mais conhecidos os piretros, utilizados muito na antiguidade, obtidos a partir de macerado de flores de *Chrysanthemum*, com ação nervosa paralisante reversível.

Além dos compostos de origem vegetal, podem-se se citar os de origem animal e os derivados do petróleo. A descoberta dos compostos orgânicos sintéticos possibilitou a geração de imensa gama de produtos orgânicos, classificados como: organoclorados, clorofosforados, organofosforados, carbamatos, piretróides, dinitro compostos, cloronitrofenol etc. (LARA; BATISTA, 1992).

Um número substancial de POP's possui a capacidade de interferir no sistema endocrinológico, humano e animal, causando uma série de conseqüências desastrosas para a saúde humana e para a vida selvagem. Estas substâncias são classificadas como EDSs do inglês "Endocrine Disrupting Substances" e por seu alto potencial de efeitos adversos tem sido objeto de recentes e intensas investigações científicas. (LEMOS, 2003).

O autor de "Our Stollen Future" afirmou, com muita propriedade, em um artigo publicado em 1997 "que nós havíamos pulverizado o globo com compostos químicos dos quais apenas estamos começando a compreender como podem afetar a capacidade de nossas crianças aprenderem, enfrentar doenças, integrar-se socialmente e reproduzir-se". Esta ameaça é a herança do desenvolvimento desenfreado de uma indústria química que desenvolveu nos últimos 70 anos uma nova geração de pesticidas, plásticos, materiais de construção e produtos, que vão de comida enlatada a selantes dentários. (OSBORN, 1997).

Estima-se que somente nos Estados Unidos sejam usados regularmente 72000 diferentes compostos químicos, que 2500 novos químicos sejam introduzidos anualmente e que destes somente 15 são parcialmente testados por sua segurança (DUARTE, 2002).

Mas como fato a nosso favor destaca-se que estes compostos não são mutagênicos, os efeitos de sua exposição podem ser revertidos. Além disso, cresceu consideravelmente o interesse científico neste assunto conforme atestam o grande número de publicações científicas.

Ações intergovernamentais também se intensificaram nos últimos anos, tendo culminado na Convenção de Estocolmo que resultou na proibição de 12 POP's (DDT, Aldrin, Clordano, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Mirex, Toxafeno, Bifenilas Policloradas, Hexaclorobenzeno, Dioxinas e Furanos). A revista "Our Planet" publicada pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente dedicou sua edição (OUR PLANET, 2002) inteiramente à vários aspectos relacionados com produtos químicos e o meio ambiente (DUARTE, 2002).

A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui ao processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa. Nestes processos, normalmente realizados com cloro, é produzido um grande número de compostos organoclorados, muitos dos quais são considerados altamente tóxicos, como dioxinas, clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis^{16, 17}. (FREIRE ET AL., 2000).

Possíveis formas de tratamento para águas contaminadas por organoclorados e/ou organofosforados.

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos organoclorados que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada.

Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes.

Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas. De maneira geral, procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização.

Dentre os processos de tratamento mais conhecidos estão os Físicos, Biológicos, Aeróbios, Anaeróbios, Enzimáticos e Eletroquímico.

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- Transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- Transferência de fases: adsorção, “air-stripping”, extração por solventes;
- Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

REFLEXÕES

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados.

Estudos sobre eliminação de clorofenóis em carbono ativado²⁷, e clorodioxinas em suporte Sephadex²⁸ e de cloroetanos em surfactantes, têm sido recentemente registrados. A eficiência destes sistemas mostra-se elevada, entretanto, problemas associados à perda de atividade dos adsorventes, tornam os procedimentos pouco viáveis economicamente.

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo.

Neste sentido, a tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um alto potencial principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais. (PELEGRINI ET AL., 2000).

Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos.

A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos

Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO₂ e H₂O, o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO₂ e CH₄, o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO₃, SO₄²⁻, CO₂).

A principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes. (FREIRE ET AL., 2000).

O processo aeróbio fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade.

No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidos.

Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastante críticos. (PELEGRINI ET AL., 2000).

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de bioremediação mais versátil e eficiente. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração.

No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários tempo de retenção do efluente.

A biodegradação sob condições anaeróbias tem sido objeto de muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microorganismos aeróbios. Nestes procedimentos, o processo de descloração de compostos orgânicos tem sido documentado, sendo o cloro removido e liberado na forma de cloreto que através da degradação de pentacloroanilina, hexaclorobenzeno e pentaclorofenol, por meio de um processo anaeróbio que utilizava um consórcio de bactérias presentes em sedimentos de rio. (FREIRE ET AL., 2000).

Processos similares têm sido aplicados na remediação de clorofórmio, tetracloreto de carbono e tricloroetano, bifenilos policlorados, clorofenóis e compostos alifáticos clorados. Em todos os casos observou-se uma descloração seqüencial, o que permitiu uma significativa redução da toxicidade do efluente.

Tshantz, M. F. em 1995, propôs a utilização de um reator anaeróbio contendo uma espécie mutante da bactéria *Methylosinus trichosporium*, para a degradação de tricloroetileno(TCE). Os autor registra uma degradação superior a 90% de um efluente contendo aproximadamente 3 mg L⁻¹ de TCE, em 4,5 horas de tratamento. Cabirol e col.66, utilizando um consórcio metanogênico, também obtiveram sucesso no tratamento de tetracloroetileno. (PELEGRINI ET AL., 2000).

A mais moderna tendência relacionada com o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência.

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes.

Dentro deste contexto, cabe às enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes.

Obviamente, o emprego de processos enzimáticos somente será viável economicamente, se as enzimas forem imobilizadas em um suporte adequado.

Estudos recentes têm mostrado uma grande potencialidade dos processos enzimáticos para a degradação de efluentes provenientes da indústria papelreira.

Dentre outros resultados, destaca-se a degradação de efluentes derivados do processo de branqueamento de polpa, utilizando-se lignina peroxidase (de *Phanerochaete chrysosporium*) imobilizada em resinas de troca iônica.

Bons resultados têm sido obtidos na imobilização de peroxidase de raiz forte e lignina peroxidase (de *Chrysonilia sitophila*) em Sepharose e lacase em alginato. Este último estudo reporta uma eficiência significativamente maior dos sistemas enzimáticos

imobilizados. Peroxidase imobilizada tem-se mostrado eficiente no tratamento de clorofenóis. (KUBOTA ET AL., 2000).

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, onde neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. (DURÁN ET AL., 2000).

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse.

A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos e, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é um caminho competitivo com a degradação.

Semicondutores imobilizados em eletrodos têm sido empregados para diminuir esta competição.

Vários semicondutores, entre eles SnO₂, têm apresentado excelente eficácia eletroquímica quando empregados como elemento modificador de eletrodos, por apresentarem alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas ácida, neutra ou básica.

No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução sendo que, algumas espécies com forte poder oxidante, como O₃ e H₂O₂, têm sido detectadas nos processos eletroquímicos, ou deliberadamente produzidas. (DURÁN ET AL., 2000).

Assim, com o tratamento eletroquímico criado pelos autores, Zhang, S. e Rusling, J. F em 1995 demonstraram a eficiência do método para remoção de cloro em compostos bifenílicos policlorados e para diminuir a toxicidade do efluente.

REFERÊNCIAS

1. **A HISTÓRIA DOS AGROTÓXICOS**. Disponível em: <http://www.ecolnews.com.br/agrotoxicos/historia01_agro.htm>. Acesso em 05/2009
2. **AGENTE LARANJA**. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Agente_laranja>. Acesso em 05/2009.
3. BERNES, C. **The Swedish Enviromental Protection Agency**. In: Persistent Organic Pollutants. Disponível em <www.internat.environ.se/documents/pollutants/orggift/organe.html>. Acesso em 06/2009.
4. BIRMINGHAM, B. et al. **Dietary intake of PCDD and PCDF from food in Ontario, Canadá**. Chemosphere, v. 19, p. 637- 642, 1989.
5. BENN, F.R.; McAULIFFE, C.A. **Química e poluição**. São Paulo: Editora da USP, 1981. 113p.
6. CONNOR, J.M.; FERGUSON, M.A. **Essential Medical Genetics**. Smith Blackwell Scientific Publications. London, 206p. 1993.
7. COLBORN, T. et al. **O futuro roubado**. Porto Alegre: LpeM, 2002 332p.
8. D'AMATO C., João P. M. T.; OLAF M. **Determinação de Resíduos de Agrotóxicos Organoclorados em Laranja por Dispersão em Atriz em Fase Sólida (MSPD)**. Dissertação de Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável. Instituto de Biofísica Carlos Chagas. 2001.
9. DE PAULA, C.Z. **O Campo da Morte: Uma leitura do Município de Maringá na Década de 80**. Revista de História Regional. 3(2) 139-156, Inverno 1998.
10. DUARTE, M. A. I. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. Monografia. Escola Politécnica da Universidade do Brasil. UFRJ, 2002.
11. FLEMING, F. et. al. **Parkinson's disease and brain levels of organochlorine pesticides**. Ann. Neurol., 36:100-3, 1994.
12. FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.P.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. **Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas**. Química Nova, 23(4): 504-511, 2000.
13. KONRADSEN, F; VAN DER HOEK, W; AMERASINGHE, F.P; MUTERO, C; BOELEE, E. **Engineering and malaria control: learning from the past 100 years**. Acta Tropica, v.89, p.99-108, 2004.
14. LARA, W.H. E BATISTA, G.C. **Pesticidas**. Química Nova, v.15, p.161-166, 1992.

15. LEMOS H. M. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. In: A intoxicação Química do Planeta. Informativo do Instituto Brasil. Pnuma n.60. Jun./Jul 2001.
16. LOWRANCE, W. W. **Acceptable risk: science and the determination of safety**. Los Altos: William Kaufmann, 1976. 180p..
17. MATUO, Y.K; LOPES, J.N.C.; MATUO, T. **Contaminação do leite humano por Organoclorados DDT, BHC e Ciclodienos**. Jaboticabal: Editora da FUNEP, 1990. 112-113p.
18. MINISTÉRIO DA SAUDE. **Exposição Humana a Resíduos Oganoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro**. Serie C. Projetos, Programas e Relatórios. 2.ed. Brasília, 2003.
19. NAKAGAWA, R. et al. **Maternal body burden of organochlorine pesticides and dioxins**. Journal of AOAC International, v. 82, n. 3, p. 716-724, 1999.
20. NUNES, M. V; TAJARA, E. H. **Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem**. Rev. Saúde Pública, 32 (4): 372-383, 1998.
21. OBE, G.; NATARAJAN, A.T.; PALITTI, F. **Role of DNA Doublestrand breaks in the Formation of Radiation-induced Chromosomal Aberrations**. Mutation Research, 1982 4: 1-9.
22. OTTAWAY, J.H. **Bioquímica da poluição**. São Paulo: Editora da USP, 1982. 113p.
23. OSBORN, T., **Restoring Children Birthrights**. Our Planet, v.8, n.6, 1997.
24. RUEGG, E.F; PUGA, F.R; SOUZA, M.C.M; ÚNGARO, M.T.S; FERREIRA, M.S; YOKOMIZA, Y. & ALMEIDA, W.F., **Impacto dos agrotóxicos sobre ambiente, a saúde e a sociedade**. 2.ed. São Paulo: Editora Ícone, 1991. 113p.
25. TURK, J. **Introduction to environmental studies**. 3.ed. New York: Saunders College, 1989. 113 - 114p.
26. WWF. **Enviromental stories and features from WWF**. Disponível em <www.panda.org/news/features/story.cfm?id=2056>. Acesso em 06/2009.