

Avaliação dos impactos causados pela aplicação dos pesticidas fipronil e 2,4-D no manejo de culturas agrícolas

Palavras-Chave: Pesticidas, ecotoxicologia, fotólise.

Autores/as:

Júlia de Almeida Poker, IQ-UNICAMP

Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner, Departamento de Química Analítica, IQ-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O Brasil é um grande produtor de commodities agrícolas, com elevado destaque para a cana de açúcar (OECD/FAO 2019). O estado de São Paulo é responsável por cerca de 50% da produção de cana e possui aproximadamente de 5 milhões de hectares reservados para seu cultivo (CONAB, 2020). O fato de o país sofrer uma alta demanda externa, faz com que também haja um alto consumo de pesticidas (Carneiro et al., 2015; Moutinho et al., 2020). Pesticidas são caracterizados por serem substâncias utilizadas no controle de organismos indesejados, incluindo insetos, roedores, fungos e ervas daninhas (OMS, 2020). Somente em 2019, o consumo de pesticidas no Brasil foi de cerca de 620 mil toneladas de pesticidas, sendo 92 mil toneladas consumidas pelo estado de São Paulo (IBAMA, 2019). A cana de açúcar, commodity produzida em larga escala no país, é considerada o segundo maior mercado de pesticidas no país (SINDIVEG, 2019).

O 2,4-D e o fipronil são pesticidas comumente usados no país. O 2,4-D é o segundo maior herbicida usado no país, e o fipronil é um dos pesticidas mais utilizados em São Paulo (IBAMA, 2019). O 2,4-D é caracterizado por ser um herbicida inibidor de crescimento de ervas daninhas dicotiledôneas (Tomlin, 1994; Islam et al., 2018). Já o fipronil atua bloqueando a passagem de íons de cloro através dos receptores GABA e dos canais de glutamato-cloro em insetos (Tomlin, 1994).

Apesar desses pesticidas serem desenvolvidos para atuar em pragas específicas, a elevada toxicidade do 2,4-D e fipronil em espécies não alvos já foi demonstrada anteriormente, como é o caso para peixes, artrópodes, algas e crustáceos (Pinto et al., 2020, Moreira et al., 2020, Moreira et al., 2021, Triques et al., 2021.)

Desse modo, este projeto propõe-se a avaliar os impactos causados pelos pesticidas fipronil e 2,4-D quando aplicados no manejo de culturas, realizando uma interpretação ecotoxicológica dos dados encontrados na literatura sobre a relação dos perigos gerados pela exposição a determinadas concentrações dos pesticidas. Além disso, será realizado o estudo do decaimento do fipronil e 2,4-D em ambientes aquáticos por meio de fotólise, a fim de estimar os períodos mais críticos de contaminação após a aplicação dos agrotóxicos nos campos agrícolas.

METODOLOGIA:

Para estudo dos impactos causados pelos pesticidas fipronil e 2,4-D no manejo de culturas a partir de dados da literatura, artigos sobre ensaios ecotoxicológicos em espécies não alvos expostas a estes pesticidas foram indexados na plataforma *Web of Science*, utilizando palavras chaves como “fipronil, 2,4-D, efeitos”, sendo selecionados cerca de 20 artigos.

A partir destes artigos foi realizado uma relação dos efeitos observados na exposição de determinadas concentrações dos pesticidas com o perfil de degradação desses pesticidas em mesocosmos localizados no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA, Itirapina-SP, Brasil), para isso utilizou-se dados da pesquisa desenvolvida por Goulart et al., 2020, onde 20 sistemas de tanques foram individualmente enterrados no solo de uma fazenda experimental e preenchida com água subterrânea simulando atividades agrícolas comuns que fazem uso dos pesticidas em questão.

Também foi feita uma busca sobre a ocorrência do fipronil e 2,4-D em superfícies aquáticas de rios na plataforma *Web of Science*, com as palavras chaves “fipronil, 2,4-D, surface water”. Além disso, valores de PNEC (*Predicted No Effect Concentration*), referentes a concentração limite para que efeitos adversos não sejam gerados ao ecossistema exposto aos pesticidas, para o 2,4-D e fipronil foram pesquisados na literatura, e os dados de ocorrência foram relacionados com os valores de PNEC para ambos os pesticidas.

Para o estudo do decaimento dos pesticidas, experimentos de fotólise estão sendo realizados a partir do método validado por Goulart et al. 2020., de modo que amostras de água ultrapura em presença da mistura de $63 \mu\text{g L}^{-1}$ de fipronil e $447 \mu\text{g L}^{-1}$ de 2,4-D sobre influência da luz solar, são analisadas por cinco dias, com alíquotas coletadas periodicamente e analisadas através da Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em sequencial (LC-MS/MS), afim de obter curvas de decaimentos da concentração do fipronil e 2,4-D. O mesmo será realizado para amostras de água de rio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Inicialmente, a partir dos artigos selecionados na literatura sobre os impactos causados pelos pesticidas fipronil e 2,4-D e com o perfil da curva de degradação em mesocosmos obtidos da pesquisa de Goulart et al., 2020, os gráficos da figura 1 e 2, foram desenvolvidos.

Analisando as figuras 1 e 2, é possível concluir que os efeitos observados nas espécies provenientes de valores plotados acima da curva de degradação não ocorrem necessariamente, uma vez que a concentração do pesticida presente no ambiente em uma situação próxima a dos mesocosmos seria menor do que a concentração responsável por gerar tais efeitos. No entanto, para os valores plotados abaixo da curva de degradação, os efeitos têm elevada chance de ocorrer de fato, pois a concentração de pesticida no meio análogo ao dos mesocosmos ainda se mostra maior do que a do que a concentração que gera o efeito, apesar da degradação.

Efeitos da exposição de diferentes espécies ao pesticida 2,4-D

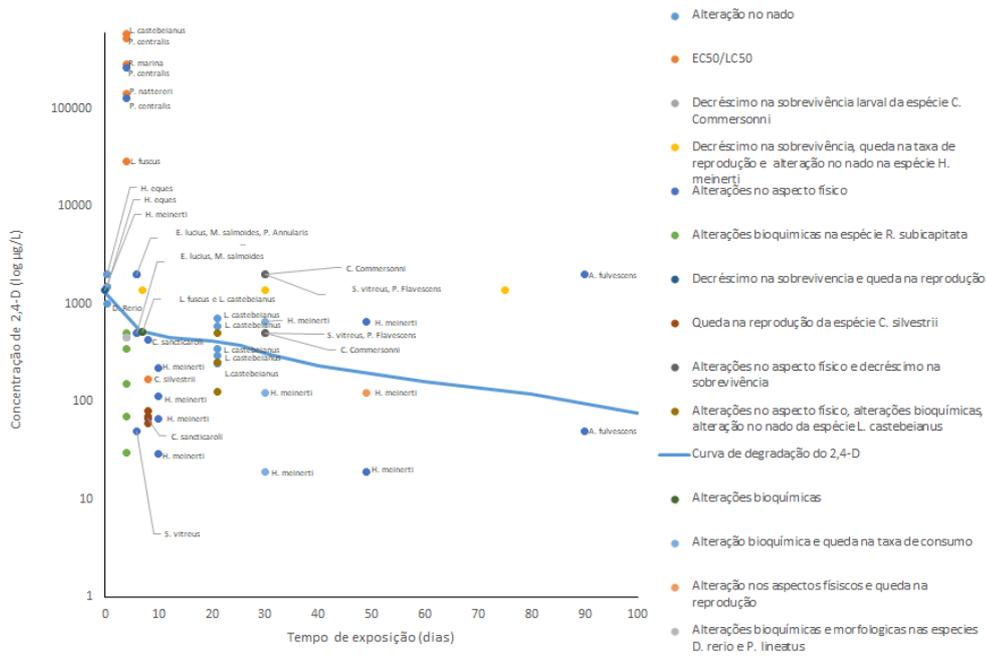


Figura 1 - Efeitos da exposição de diferentes espécies aquáticas ao pesticida 2,4-D.

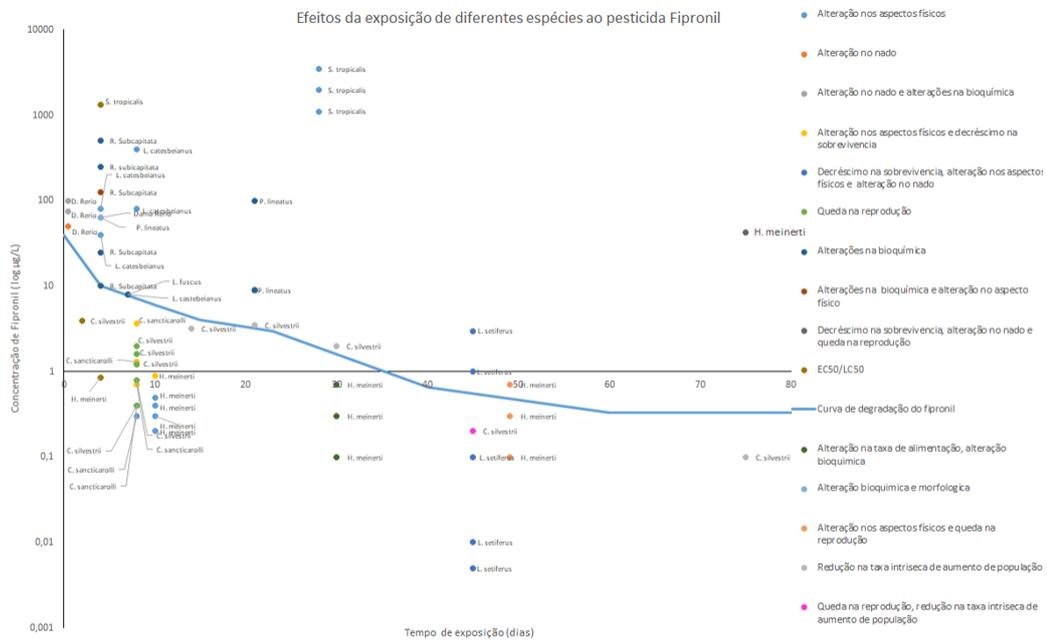


Figura 2 - Efeitos da exposição de diferentes espécies aquáticas ao pesticida fipronil.

Além disso é possível observar que para o 2,4-D efeitos considerados agudos se localizam perto do tempo inicial de exposição aos pesticidas, enquanto que efeitos crônicos se espalham pelo gráfico. Tal fato não é observado para o fipronil, uma vez que tanto efeitos agudos como crônicos são observados em diferentes tempos de exposição.

CONAB, 2020. Acompanhamento da safra brasileira. Cana-de-açúcar., Companhia Nacional de Abastecimento. Obs. Agríc. Brasília. URL file:///C:/Users/Usu%C3%A1rio/Downloads/CanaZ4oZlevantamento.pdf (Acessado 13 de janeiro de 2022)

Carneiro, F. F., Augusto, L. G. das S., Rigotto, R. M., Friedrich, K., & Búrigo, A. C. (2015). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro, São Paulo: EPSJV, Expressão Popular. https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wpcontent/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_w eb.pdf

Goulart B.V, Vizioli B.C, Espindola E.L.G, Montagner C.C. Matrix effect challenges to quantify 2,4-D and fipronil in aquatic systems. *Environ Monit Assess.* 2020 Nov 27;192(12):797. doi: 10.1007/s10661-020-08776-3. PMID: 33247360.

<https://www.who.int/news-room/q-a-detail/chemical-safety-pesticides>

IBAMA (2019) Relatórios de comercialização de agrotóxicos (Boletim 2019)

Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao, M., Munos, S., Li, Q. X., Zhou, W., 2018. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environ. Int.* 111, 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>

Moutinho, M. F., de Almeida, E. A., Espíndola, E. L. G., Daam, M. A., & Schiesari, L. (2020). Herbicides employed in sugarcane plantations have lethal and sublethal effects to larval *Boana pardalis* (*Amphibia, Hylidae*). *Ecotoxicology*, 29, 1043–1051. <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02226-z>

Moreira R.A, Araújo C.V.M., da Silva Pinto T.J.; et al (2021) Fipronil and 2,4-D effects on tropical fish: Could avoidance response be explained by changes in swimming behavior and neurotransmission impairments? *Chemosphere* 263:127972. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127972>

Moreira R.A, Rocha G.S, Silva L.C.M. et al. Exposure to environmental concentrations of fipronil and 2,4-D mixtures causes physiological, morphological and biochemical changes in *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 206, 111180, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111180>.

OECD/FAO (2019) OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028. OECD Publishing, Paris. https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2019-em (Acessado 13 de julho de 2022) .

Pinto T.J.D.S., Rocha G.S., Moreira R.A., da Silva L.C.M., Yoshii M.P.C., Goulart B.V., Montagner C.C., Daam M.A., Espindola E.L.G. Chronic environmentally relevant levels of pesticides disrupt energy reserves, feeding rates, and life-cycle responses in the amphipod *Hyaella meinerti*. *Aquat Toxicol.* 2022 Apr;245:106117. doi: 10.1016/j.aquatox.2022.106117. Epub 2022 Feb 10. PMID: 35176695.

SINDIVEG—Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (2019). Comercialização de defensivos agrícolas no Brasil. Dados 2018. 6 pp

Triques M.A., Oliveira D., Goulart B.V.; et al (2021). Assessing single effects of sugarcane pesticides fipronil and 2,4-D on plants and soil organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 208, 111622. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111622>.

Tomlin, C., 1994. *The Pesticide Manual*, 10th ed. The Royal Society Of Chemistry, Cambridge.