

HERBICIDA GLIFOSATO

Beatriz Santos Assunção ⁽¹⁾

Técnica em Química pela ETEC Parque Belém e graduando em Tecnologia em Materiais pela FATEC-SP

Carina Luma Milan Pinaço ⁽¹⁾

Licenciada em Química pelo IFSP - Campus São Paulo e graduando em Tecnologia em Materiais pela FATEC-SP.

Fernanda Alves Cangerana Pereira ⁽¹⁾

Doutora em Saúde Pública pela Faculdade de Saúde Pública da USP

Endereço ⁽¹⁾: Avenida Tiradentes, 615 - Bom Retiro, São Paulo, SP, CEP: 01124-060, Brasil. Tel: + 55 (11) 98603-6700 e mail: beatriz.assuncao@fatec.sp.gov.br

RESUMO

O presente artigo tem como objetivo fazer uma revisão sobre o herbicida glifosato - o agrotóxico mais usado no Brasil. Nesta pesquisa, de caráter de revisão bibliográfica, buscou-se entender: qual a composição e estrutura deste agente? Qual seu mecanismo de ação? Como ele é sintetizado? E quais são os impactos ambientais atrelados a sua utilização? Tendo como precursor a glicina, este produto, de nome oficial n-(fosfonometil) glicina, age nas ervas-daninhas penetrando em suas folhas e raízes, e inibindo a ação da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase, que sintetiza aminoácidos essenciais para a sobrevivência destas. Tendo como primeiro nome comercial Roundup, patenteado pela Monsanto, este é um herbicida não-seletivo - o que significa que ele pode vir a matar a própria cultura que se deseja proteger. Por conta disso, atrelado a história da comercialização do glifosato tem-se a produção das sementes transgênicas, principalmente de soja. Apesar de, oficialmente, o glifosato ser considerado de baixa toxicidade, este produto carrega polêmicas acerca de seus riscos para o meio ambiente e a saúde da população, com posições divergentes defendidas por pesquisadores e órgãos reguladores.

PALAVRAS-CHAVE: Organofosforados, Glifosato, Impacto Ambiental.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da produção agrícola, foi necessário o estudo de substâncias capazes de controlar pragas, pois numa plantação essencialmente orgânica (sem o uso de agrotóxicos), a perda dos produtos para alguns tipos de seres vivos tem uma ocorrência alta. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os agrotóxicos são definidos como:

produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, [...] 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 [1].

Esses produtos, amplamente usados na agricultura em todos os lugares do mundo, carregam uma série de polêmicas, inclusive na sua nomenclatura. Até 1988 esses produtos eram chamados (no Brasil) de “defensivos agrícolas”, nome que escondia seus efeitos nocivos à saúde humana. Países como Estados Unidos usam o nome “pesticidas”, que carrega uma ideia de que mata apenas pestes. Após várias discussões protagonizadas pela sociedade civil organizada em sindicatos rurais e cooperativas de produtores rurais, a partir de 1989, com a Lei Federal nº 7.802, o Brasil passou a denominar esses produtos como *agrotóxicos* [2].

Em 2001, durante a United Nations Environment Programme (UNEP), noventa países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) que proibiu o uso de uma lista de doze agrotóxicos, principalmente os organoclorados. O resultado disso foi que, a partir daí, começou a ascensão dos agrotóxicos organofosforados e carbamatos [3]. Atualmente, uma substância organofosforada se destaca de outras por combater grande parte das ervas daninhas que atacam a plantação, é o herbicida *glifosato*.

O glifosato é o pesticida mais utilizado no mundo atualmente para o controle de ervas daninhas. Ele possui algumas variedades, como por exemplo glifosato-isopropilamônio, glifosato-trimesium e glifosato-sesquisódio. Essencialmente, é uma substância organofosforada, mas não é inibidor da colinesterase, como a maioria dos pesticidas dessa classe. Ele funciona atacando a enzima EPSPs; com esta sem ser capaz de metabolizar algumas substâncias produzidas pelas plantas, torna-se impossível a erva produzir certos aminoácidos aromáticos essenciais, impossibilitando a erva de se nutrir [4].

Perguntas começaram a ser feitas ao redor da toxicidade deste pesticida e estudos foram iniciados. Este artigo tem como objetivo discutir os resultados obtidos através do método de levantamento bibliográfico e verificar o que os estudos concluem acerca da periculosidade deste agrotóxico.

METODOLOGIA

Esta pesquisa tem caráter de revisão bibliográfica. Para sua realização as pesquisadoras fizeram um recorte do material existente sobre o tema, a fim de compreender os seguintes aspectos específicos acerca do herbicida glifosato: 1) composição/estrutura química, 2) mecanismo de ação, 3) produção e 4) impactos ambientais. A metodologia de trabalho consistiu em pesquisa tanto em sites de busca da internet quanto em portais de trabalhos acadêmicos, a partir de palavras-chave que remetesse aos tópicos desejados. Foram feitos recortes dos materiais encontrados e esse material foi trazido este trabalho, a fim de sintetizar o estudo feito. A tabela 1, a seguir, apresenta algumas das palavras-chave que foram utilizadas nas buscas, e o material que foi aproveitado:

Tabela 1: Palavras-Chave Buscadas e Títulos Selecionados.

Palavras-chave utilizadas	Título dos arquivos escolhidos
Glifosato	“Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação”
	“Síntese do glifosato marcado com nitrogênio-15”
	“Entenda o que é o glifosato, o agrotóxico mais vendido do mundo”
Inibidores de EPSPs	“Herbicidas inibidores da epsps: revisão de literatura”
fabricação de herbicida glifosato Monsanto	“Legislação e normatização para o glifosato no Brasil”

Este trabalho traz contribuições de dois livros que tratam de herbicidas, oito trabalhos acadêmicos sobre glifosato e três páginas informativas encontradas por sites de busca; conforme relacionados nas referências bibliográficas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Glifosato - Composição e Estrutura

O glifosato [n-(fosfonometil) glicina] é um composto da classe dos organofosforados, mais especificamente dos ácidos fosfônicos, com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ [3]. Sua fórmula é apresentada na figura 1:

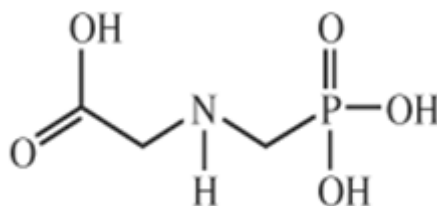


Figura 1: Fórmula estrutural do glifosato [5].

Essa molécula foi sintetizada pela primeira vez em 1950, mas passou a ser amplamente conhecida a partir de 1970 quando a empresa Monsanto (hoje, pertencente à Bayer), criou o primeiro herbicida tendo o glifosato como princípio ativo [6]. Algumas formulações de herbicidas podem ser produzidas a partir desta substância, sendo uma delas o sal isopropilamina de n-(fosfonometil)glicina, que é utilizado principalmente em cultura de frutas, vegetais, grãos e algodão [7]. O produto Roundup WG, da Monsanto, é um sal de amônio de glifosato [8]. Trata-se de um herbicida sistêmico (que são absorvidos pelas raízes ou partes aéreas das plantas, e agem após sua penetração e difusão no interior da planta), não-seletivo e pós-emergente (que só tem utilidade quando já há presença do organismo que se deseja eliminar) [3,7]. Por ser um herbicida não-seletivo, sua aplicação afeta também as culturas, mas a venda deste produto estourou a partir de 1990, quando a Monsanto criou a linha de sementes transgênicas, resistentes ao glifosato [6].

A fim de aumentar a eficiência do glifosato, que é uma substância hidrofílica, podem ser adicionados nas formulações alguns surfactantes. Esses agentes facilitam a penetração do glifosato através das cutículas hidrofóbicas que normalmente recobrem as superfícies externas de algumas plantas [3]. Um desses agentes é o surfactante aniônico polioxietileneamina [7].

Mecanismo de Ação

O glifosato atua como um inibidor da enzima EPSPs (5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase), a inibindo na rota de síntese dos aminoácidos aromáticos essenciais, sendo estes: fenilalanina, tirosina e triptofano, que são fonte primárias de outros produtos, como lignina, alcalóides, flavonóides e ácidos benzóicos. O glifosato é capaz de inibir tal enzima em praticamente todas as plantas que a produzem, contudo, essa enzima não ocorre em animais, sendo essa a explicação do porquê o glifosato apresenta baixa toxicidade nos mamíferos [9]. O mecanismo da ação do glifosato é mostrado na figura 2:

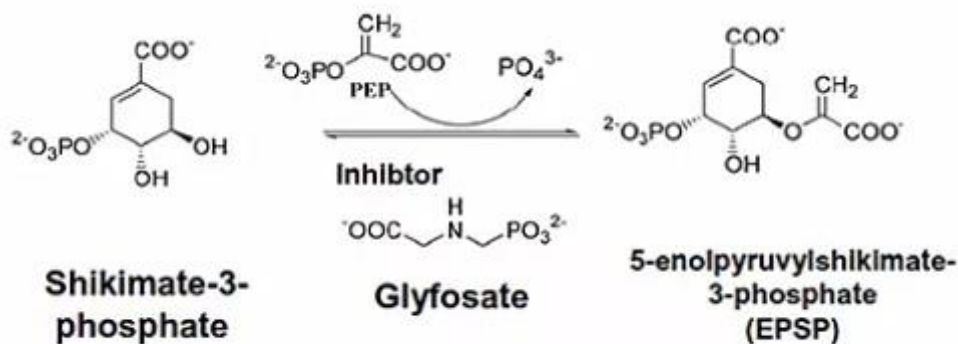


Figura 2: Reação ilustrando a inibição do glifosato na enzima EPSPs. Fonte: Regulatory Toxicology Pharmacology.

Em relação ao solo, o glifosato não apresenta reação, desde que seja adsorvido. Estudos sobre a ligação do glifosato e o solo ainda são inconclusivos, mas supõe-se ligações similares às do fosfatos inorgânicos. Determinados íons, como o Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , formam complexos com o glifosato, e essas novas substâncias podem ser um mecanismo de ligação entre o glifosato e o solo. Estes compostos podem ser degradadas em dióxido de carbono pela ação microbiana, já o glifosato adsorvido no solo pode permanecer por anos até ser finalmente degradado. Por ser rapidamente adsorvido pelo solo, o glifosato não é de fácil lixiviação, fazendo assim com que a contaminação de águas subterrâneas seja pouco provável. No caso do uso em água, o pesticida pode ser adsorvido pelos sedimentos [10].

Essa decomposição do glifosato pode seguir duas rotas: a primeira consiste no glifosato se tornando sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter*, presente no solo, e a segunda rota consiste na transformação do glifosato em ácido aminometilfosfônico (AMPA). Ambas as rotas são ilustradas na figura 3.

Os microrganismos desempenham a maior parte da ação de degradação do glifosato, sendo que aproximadamente 50% da molécula original é capaz de ser metabolizada em 28 dias e os 90% podem ser alcançados em cerca de 90 dias [7].

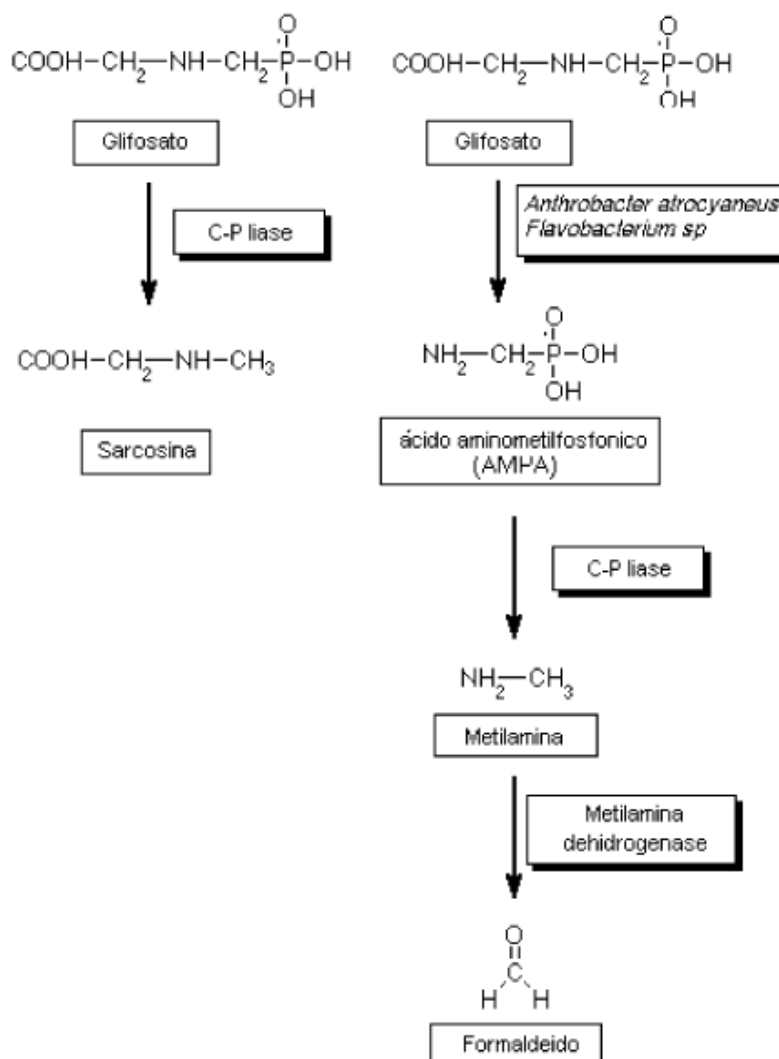


Figura 3: Rotas da degradação por bactérias do glifosato. [10]

Processo de Produção

Existem algumas patentes para fabricação do herbicida glifosato, sendo que a literatura destaca algumas [3], como:

- Hershman (U.S. Pat. nº 3,969,398)
- Gaertner (U.S. Pat. nº 4,094,928)
- Franz (U.S. Pat. nº 3,799,758)
- Ehrat (U.S. Pat. nº 4,237,065)
- Moser (U.S. Pat. nº 4,369,142)
- Rogers (U.S. Pat nº 4,568,432)

A primeira patente do glifosato foi registrada nos Estados Unidos sob o nº US 3799758 [11]. Aqui, a preparação do glifosato é descrita através da reação entre glicina, formaldeído (metanal) e dimetil fosfito [3]. A figura 4 a seguir mostra a reação de síntese do glifosato por esta via:

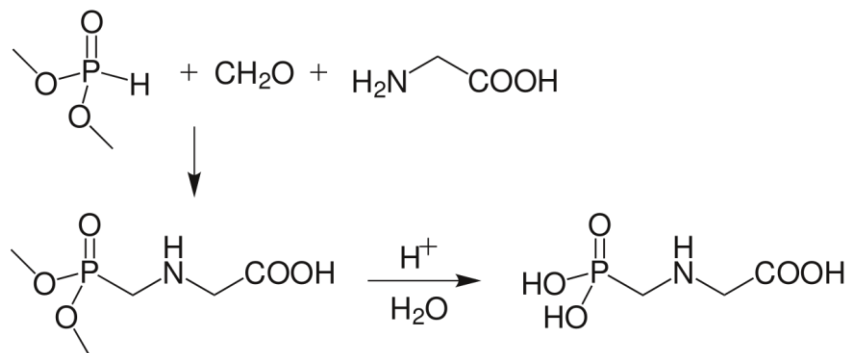


Figura 4: Síntese do glifosato a partir de glicina, dimetil fosfito e formaldeído [12]

Problemática Ambiental

Mesmo que haja uma simbiose entre bactérias e as plantas atacadas pelo glifosato, os microrganismos não sofrem a ação do pesticida de forma negativa, mas sim este acaba por ser metabolizado, sendo utilizado como fonte de carbono, fósforo e nitrogênio. Analisando a toxicidade em relação às pessoas, afirma-se que o glifosato é ligeiramente tóxico, mas não apresenta a bioconcentração. Já o AMPA, subproduto do glifosato, é considerado menos tóxico ainda [13]. Entretanto, um estudo afirma que a presença de minhocas no solo não alterou o período de dissipação do inseticida, mas ocorreu bioacumulação nos animais [14]. Como dito anteriormente, o glifosato apresenta um método de inibição enzimática da enzima EPSPs, e como esta enzima ocorre majoritariamente em plantas, ele não funciona da mesma maneira nos animais.

Em relação a contaminação das águas, o glifosato é classificado como um pesticida de alta mobilidade, pois é altamente solúvel em água, assim como seus sais. Um estudo comparando três herbicidas em superfície de água parada mostra que 302 dias após a aplicação, o glifosato teve a menor concentração nas amostras coletadas (0,1%), se comparado com a Ethofumesate (1%) e glufosinato de amônio (0,2%), mostrando a capacidade de dissipação do glifosato em relação a outros herbicidas é alta [15]. Por tais motivos, o verdadeiro possível perigo se encontra na presença do glifosato no solo.

Estudos vêm sendo realizados tentando encontrar conexões entre o glifosato e doenças. O estudo que aponta o problema mais relevante mostra que o herbicida pode levar a defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies de animais, quando doses elevadas foram ministradas a eles e tem sido correlacionado com a inibição da fixação de nitrogênio no solo [16]. Entretanto, estes estudos não mostraram perda de peso, efeitos no sangue ou evidência de carcinogenicidade nos seres humanos. Pessoas, quando em contato com o glifosato, apresentam irritação sobre a pele e mucosas e só observado toxicidade após a ingestão intencional de quantidades em torno de 100 ml da formulação a 41%. Quando tamanha quantidade é ingerida, foi observado que ocorre alteração da consciência e estado mental, levando o paciente à confusão. Ocorre também diminuição da temperatura, hipotermia e hipotensão [7].

O glifosato foi considerado, em 2015 pela IARC (Agência de Pesquisa sobre o Câncer) como provável causador de câncer humano. Os tipos de câncer que o herbicida foi mais relacionado foi o Linfoma Não Hodgkin, câncer de ossos, câncer de cólon, câncer de rim. Uma relação feita foi que pessoas que se alimentam de comidas normais apresentam níveis de glifosato maiores do que aqueles que se alimentam de comida orgânica. Entretanto, mais estudos devem ser feitos para confirmar se há relação entre o glifosato e o câncer [17].

CONCLUSÃO

O herbicida glifosato é amplamente usado ao redor do mundo, inclusive no Brasil. Sua eficácia explica o grande número de utilização, já que é capaz de inibir a EPSPs em praticamente todas as ervas daninhas que prejudicam o plantio. Analisando estudos, é possível notar que, por ser um agrotóxico, muitos estudos são focados em como o pesticida se dissipa no solo e água até chegar em contato com as pessoas. O glifosato, em comparação a outros herbicidas utilizados largamente, apresentou alta solubilidade em água, sendo assim facilmente espalhado pelo meio aquático. Esse dado mostra que por se dissolver rapidamente em água, é facilmente espalhado, porém em baixa concentração. Assim, o maior perigo se encontra no glifosato no solo. O herbicida em si não causa problema aos solos, mas seus subprodutos podem ter uma interação mais drástica, mas ainda faltam estudos sobre este tópico.

Quanto à intoxicação de pessoas pelo agrotóxico, estudos afirmam que problemas se manifestaram apenas com consumo de grandes quantidades do agrotóxico, como alteração da consciência e estado mental, diminuição da temperatura, hipotermia e hipotensão. Também se encontram dados de que o glifosato em si não causa danos a saúde em baixas concentrações, mas as outras substâncias presentes na formulação do agrotóxico são estudadas.

Portanto, pelos dados citados anteriormente, conclui-se que ainda existe um campo enorme de pesquisa envolvendo o glifosato e seus danos ao ambiente e aos seres humanos e, devido à falta de consenso entre órgãos de pesquisa, não é possível correlacionar de maneira assertiva este herbicida com doenças como câncer.

REFERÊNCIAS

- [1] ANVISA. Relatório de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Disponível em: portal.anvisa.gov.br. Acesso em 02 jun 2020
- [2] PERES, Frederico; MOREIRA, Josino Costa; DUBOIS, Gaetan Serge. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. É veneno ou é remédio, p. 21-41, 2003
- [3] TAVARES, C. R. O. Síntese do glifosato marcado com nitrogênio-15. Tese de doutorado. CENA/USP, Piracicaba, 2005.
- [4] AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de et al . Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. Quím. Nova, São Paulo , v. 25, n. 4, p. 589-593, July 2002 . Acesso em 06 jul 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>.
- [5] COUTINHO, Cláudia F. B.; MAZO, Luiz Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. Quím. Nova, São Paulo , v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.
- [6] ENTENDA O QUE É O GLIFOSATO, O AGROTÓXICO MAIS VENDIDO DO MUNDO. G1. Atualizado em 26 mai 2019. Disponível em <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/05/26/entenda-o-que-e-o-glifosato-o-agrotoxico-mais-vendido-do-mundo.ghtml>>. Acesso em 07 jul. 2020.
- [7] OGA, Seizi; CAMARGO, Márcia Maria de Almeida; BATISTUZZO, José Antonio de Oliveira. Fundamentos de toxicologia. 3ª ed, São Paulo, 2008.
- [8] SOBRE PRODUTOS ROUNDUP. Disponível em: <<http://www.roundup.com.br/produtos-da-familia-roundup#familia>>. Acesso em 07 jul 2020.
- [9] Kruse, Nelson D., Michelangelo M. Trezzi, and Ribas A. Vidal. "Herbicidas inibidores da EPSPS: revisão de literatura." Revista Brasileira de Herbicidas 1.2 (2000): 139-146.
- [10] RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F. S. de. Guia de herbicidas. 3. ed. Londrina: IAPAR, 1995. 696 p.
- [11] TEIXEIRA, Denise E.; PAULA, Renata Layse G.; NAPOLITANO, Hamilton B. Legislação e Normatização para o Glifosato no Brasil. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 25, p. 105-116, 2019.
- [12] GLYPHOSATE. Wikipedia. Atualizado em 29 jun 2020. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Glyphosate>>. Acesso em 07 jul 2020.
- [13] BATTAGLIN, W. A.; KOLPIN, D. W.; SCRIBNER, E. A.; KUIVILA, K. M.; SANDSTROM, M. W. Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. Journal of the American Water Resources Association, v.41, n.2, p.323-332, 2005.
- [14] VERRELL, P.; VAN, B. E. As the worm turns: Eisenia fetida avoids soil contaminated by a glyphosate-based herbicide. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, New York, v.72, n.2, p.219-224, 2004.

[15] SIIMES, K.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; NIKUNEN, U.; LAITINEN, P. Comparison of the behaviour of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions. *Agricultural Water Management*, Ohio, v.84, n.1-2, p.53-64, 2006.

[16] Zavariz, A., Berryhill, Q. T. A., Guimarães, E. T., & Pereira, F. A. C. (2020). A utilização de glifosato no cultivo de café, um estudo epistemológico/The use of glyphosate in coffee growing, an epistemological study. *Brazilian Journal of Development*, 6(6), 36046-36058.

[17] Glifosato: herbicida muito utilizado pode causar doenças fatais. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/6070-glifosato.html#:~:text=Doen%C3%A7as%20graves%20causadas%20pelo%20glifosato,lista%20n%C3%A3o%20para%20de%20crescer.>>. Acesso em 7 de jul. 2020.