

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE LINDANO EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DE RADIAÇÃO GAMA

Rita de C. A. Javaroni, José Talamoni (in memoriam), Maria D. Landgraf e Maria O. de O. Rezende
Universidade de São Paulo, Instituto da Física e Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular,
Cx. P. 369 - 13.560 - São Carlos - SP

Luis C. Luchini

Instituto Biológico, Centro de Radioisótopos, Av. Conselheiro Rodrigues Alves, 1252 Cx. P. 7119 - 04.014 - São Paulo - SP

Recebido em 30/9/90; cópia revisada em 14/8/91

In this work we studied the effect of γ -radiation on Lindane. These studies took place with Lindane and Lindane C-14. The results were analysed by liquid scintillation spectrometry and by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The observed products were formed in accordance with the applied dose.

Keywords: lindane, γ -radiation

INTRODUÇÃO

A crescente utilização de pesticidas na agricultura brasileira, têm acarretado uma série de impactos negativos ao ambiente. A possibilidade de contaminação ambiental está diretamente relacionada ao comportamento desses pesticidas em águas.

Embora o controle químico de pragas tenha minimizado o índice de doenças para homens e animais e incrementado a produção agrícola, agentes químicos podem permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos de tempo, afetando o ecossistema. A tendência bioacumuladora e os efeitos desses agentes químicos ao longo do tempo podem tornar-se um risco, sendo necessária a monitoração e vigilância desses produtos em águas, solos, alimentos e ar; este é um ponto básico para a proteção do meio ambiente¹.

A importância relativa dos diferentes tipos de pesticidas varia de região para região, dependendo das condições climáticas, umidade e tipo de solo. No quadro ambiental, pesticidas são classificados como micropoluentes² e a adulteração provocada por eles, em suprimentos alimentícios e aquíferos tem sido objeto de constantes estudos e discussões. Várias técnicas de descontaminação estão em desenvolvimento, a fim de solucionar o problema de modo objetivo, eficiente e de baixo custo.

Lindano, o isômero gama-BHC, é o único isômero com ação inseticida do hexaclorociclohexano. É extremamente persistente no meio ambiente e relativamente inerte a ataques ácidos, básicos e fotoquímicos sob condições amenas, quando comparado a outros pesticidas.

Um dos mais importantes aspectos no entendimento da ação dos pesticidas sobre o meio ambiente é o conhecimento dos mecanismos de degradação, que levam à formação de compostos com diferentes graus de toxicidade. Esses mecanismos podem ocorrer por vários processos: oxidação, redução, hidrólise e outras reações nucleofílicas³.

Neste estudo, buscou-se determinar o nível de degradação que ocorre com o Lindano, através do uso de radiação gama.

EXPERIMENTAL

A fonte de radiação utilizada foi a de cobalto-60 pertencente ao CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), Piracicaba, SP. As extrações foram realizadas pelo método convencional de extração para resíduos de pesticidas⁴ e as análises dos produtos de degradação foram realizadas através

de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. Utilizamos a cintilação líquida para acompanhar o efeito da degradação radiolítica no pesticida marcado com carbono-14.

Equipamentos e Reagentes

A determinação da atividade do radiocarbono foi feita pelo sistema de cintilação líquida modelo Beckman LS-100, por 10 minutos, e as correções de "quenching" efetuadas através do método da razão de canal com fonte externa.

O cromatógrafo gasoso utilizado foi um HP 5890 possuindo um detector seletivo de massa (DSM), HP 5970.

A programação de temperatura utilizada foi de 50°C por 2 min com rampa de 5°C/min até 220°C, mantida por 5 min. A coluna utilizada (25m x 0,2mm d.i. x 0,33µm de espessura de filme) foi a HP-5 (5% fenil metil silicone entrecruzada).

Os reagentes utilizados foram de grau pesticida da Merck. As soluções padrão de Lindano sem marcação foram obtidas do PSC (Polyscience Corporation Chemical), Division Analytical Standards, USA. As amostras de Lindano marcadas com carbono-14 para cintilação líquida foram obtidas do Centro de Radioquímica de Amersham, Inglaterra. A solução cintiladora foi preparada com 4,0g de PPO (2,5-difeniloxazol), 0,2g de POPOP ((1,4-di-2,5-feniloxazol) benzeno), 666 ml de tolueno e 333 ml de RENEX-95 (Atlas Ind. Química), conforme Patterson & Greene modificado por Mesquita & Ruegg⁵.

Procedimento Analítico

Uma solução estoque padrão do inseticida Lindano foi preparada com hexano na concentração de 1mg/ml.

Para os ensaios com o inseticida marcado, adicionou-se 0,3ml de Lindano C-14 com atividade de 1,5µci (3,3x10⁶ dpm) a 1,0ml da solução estoque padrão. Evaporou-se a solução assim obtida até a secura com nitrogênio SS e completou-se o volume com água bidestilada até 100ml, obtendo-se a concentração final de 10µg/ml com uma atividade de 3,3x10⁴ dpm/ml, isto é, com uma atividade específica de 3,3x10³ dpm/µg.

As soluções assim preparadas, com Lindano C-14 e Lindano "frio", foram subdivididas em 5 amostras de 20ml. Cada amostra foi submetida a uma dose de radiação, a saber: 0, 0,5x10⁴ Gy, 1,0x10⁴ Gy, 2,0x10⁴ Gy e 5,0x10⁴ Gy.

As amostras foram irradiadas à temperatura ambiente, uma vez que a baixas doses o efeito termolítico é desprezível em

relação ao efeito radiolítico⁶. A taxa de dose utilizada foi de $0,5 \times 10^4$ Gy/hora.

Para a análise do inseticida marcado, cada amostra irradiada foi submetida à agitação por 2 horas e extraída primeiramente em 20ml de hexano seguida de 20ml de éter etílico. Alíquotas de 1ml extraídas de cada fase foram colocadas em frascos de cintilação de 20ml, que continham 10ml de solução cintiladora.

Para a análise do inseticida "frio" usou-se a mesma metodologia, utilizando-se apenas o hexano como extrator.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por cintilação líquida para a fase aquosa irradiada e não extraída (fase aquosa inicial), fase hexano, fase éter e fase aquosa final (solução que resta após as extrações), foram utilizados na determinação da atividade do radiocarbono e estão representados na figura 1.

Observamos pela figura 1 que o hexano foi um bom extrator para o inseticida quando a dose foi zero (98%). Com o aumento da dose, entretanto, a eficiência da extração diminuiu gradativamente até quase zero. A fase aquosa inicial manteve atividade constante de C-14 em todas as doses indicando perda insignificante do inseticida por volatilização.

Para a curva da fase aquosa final do Lindano, notamos que, embora a concentração do radiocarbono seja ínfima a baixas doses (confirmando a boa extração do inseticida pelo hexano), ela sofre uma ascensão acentuada com o aumento da dose de radiação, indicando a possível formação de compostos polares e, portanto, hidrossolúveis. A soma total das atividades nas fases hexano, éter e aquosa final é ligeiramente menor que a atividade total da solução inicial devido a perdas provenientes do manuseio das amostras, principalmente na etapa de extração. Essa diferença nas atividades, entretanto, não é significativa na análise final.

As figuras 2 e 3 mostram o cromatograma e o fragmentograma do inseticida. Comparando-se os resultados com aqueles fornecidos pela biblioteca do aparelho, podemos confirmar a pureza inicial do composto.

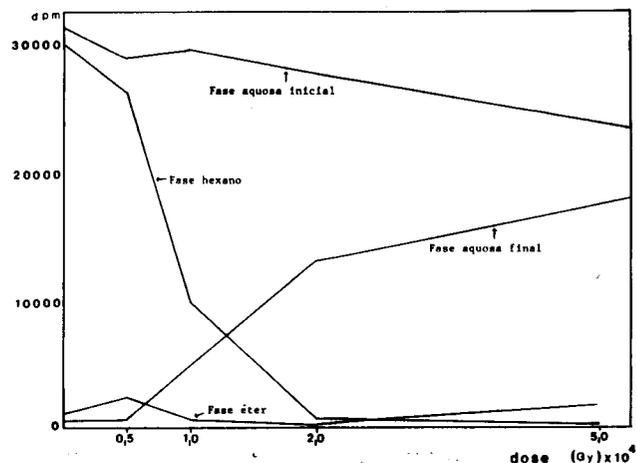


Figura 1 - Resultados da cintilação líquida para o Lindano.

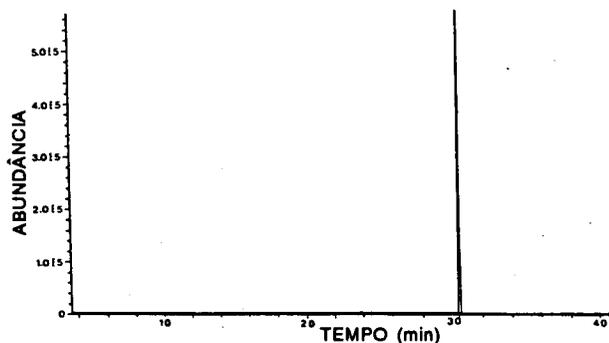


Figura 2 - Cromatograma padrão do Lindano.

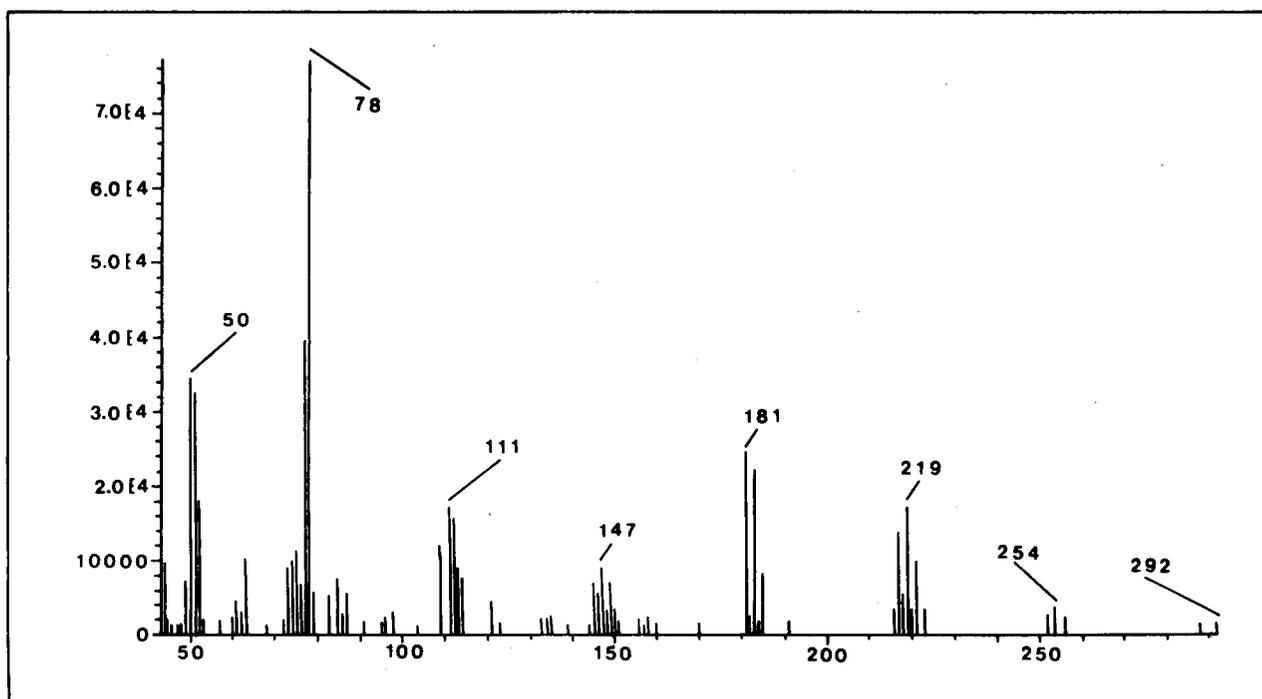


Figura 3 - Fragmentograma do Lindano padrão.

A figura 4 mostra o cromatograma do inseticida irradiado a $0,5 \times 10^4$ Gy. Pode-se constatar que os produtos extraídos pelo hexano incluem o Lindano, por comparação com o tempo de retenção do inseticida padrão, e alguns produtos de sua degradação.

Para todas as doses da fase hexânica estudadas por CG/EM, os produtos radiolíticos de degradação tiveram sempre o mesmo tempo de retenção, variando apenas a relação de abundância de cada composto formado com a dose fornecida.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo mostraram que o inseticida utilizado, embora pertencente à classe dos mais persistentes, não resiste aos efeitos de degradação radiolítica. Isto foi amplamente confirmado pelos resultados de cintilação líquida e CG/EM.

O estudo desse inseticida sob os efeitos da radiação gama pode ser importante para a avaliação do comportamento de resíduos acumulados pelo ambiente ao longo do tempo. Além do mais, a degradação radiolítica poderá ser utilizada como um meio de descontaminação ambiental.

REFERÊNCIAS

- 1.Haskell, P.T.; *Pesticides Application: Principles and Practice*, Cap. 8, Clarendon Press, Oxford (1985).
- 2.Chau, S.Y.A.; Afghan, B.K.; *Analysis of Pesticides in Water*, Vol. 1, Cap. 1, CRC Press (1977).
- 3.Paris, D.F.; Lewis, D.L.; *Res. Rev.* (1973) 45, 95.
- 4.Physical and Chemical Methods Branch, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio (1985).
- 5.Mesquita, T.B.; Ruegg, E.F.; *Ciênc. Cult.*, (1984) 36, 446.
- 6.MacLaren, A.D.; *Radiation as a Technique for Purification of Drinking Water and Wastes*, College of Agricultural Sciences, University of California, Berkeley (1969).

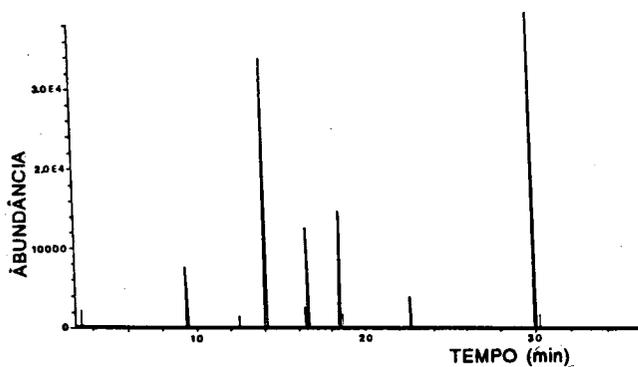


Figura 4 - Cromatograma do Lindano irradiado a $0,5 \times 10^4$ Gy.

Publicação financiada pela FAPESP