

Luiz Carlos Luchini

Centro de Radioisótopos - Instituto Biológico, Av. Conselheiro Rodrigues Alves, 1252 - 04014-002 - São Paulo - SP

Maria Diva Landgraf, Eny Maria Vieira e Maria Olímpia de Oliveira de Rezende\*

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - IQSC/USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 30/8/95; aceito em 16/11/95

**STUDY OF THE DEGRADATION OF THE INSECTICIDE PARATHION BY GAMMA RADIATION FROM COBALT-60.** The use of agrochemicals in agriculture presents some problems to the ecosystems as consequence of the remaining pesticide residues in the environment. Conventional methods for environmental decontamination sometimes just transfer these residues from one place to another. The use of gamma radiation from cobalt-60 to induce parathion degradation in aqueous solution was studied. Results show that the insecticide is completely degraded in aqueous solution after treatment with 1.0 kGy doses at a dose rate of 3.12 kGy h<sup>-1</sup>. The metabolites detected after radiolysis are p-nitrophenol, paraoxon and aminoparathion. It was verified that, not only the total radiation, but the dose rate applied to the aqueous solution had a significant effect on the insecticide degradation. Thus, the irradiation of parathion may be an important means for environmental decontamination of this pesticide in aqueous matrix, and it allows the production of parathion metabolites for ecotoxicological studies.

**Keywords:** parathion; radiolysis; degradation.

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental causada pelo uso crescente e indiscriminado de agroquímicos tem gerado uma série de preocupações quanto ao lançamento inadequado destes compostos no ambiente.

Uma vez no ambiente, estes resíduos podem tornar-se um risco para todo o ecossistema<sup>1</sup> e os processos físicos, químicos e biológicos empregados no tratamento destes resíduos nem sempre são eficientes. Pelo contrário, em alguns casos, os produtos da degradação gerados nestes processos podem ser até mais tóxicos que os compostos originais, e sobre os quais poucas informações a respeito do comportamento ambiental são conhecidas.

Além disso, algumas operações convencionais de tratamento de resíduo de pesticidas, muitas vezes apenas transferem estes resíduos de um ambiente para outro, sem destruir o agente químico.

A possibilidade de utilização da tecnologia nuclear na proteção e conservação do meio ambiente tem sido objeto de discussões nos últimos anos<sup>2-4</sup>. Assim, o emprego de radiações ionizantes (gama, elétrons e raios-X) como indutoras da decomposição dos mais diversos poluentes orgânicos tem se mostrado instrumento eficiente na descontaminação ambiental causada por esses agentes.

Neste trabalho buscou-se determinar os efeitos de diferentes doses e taxas de doses de radiação gama, na degradação do inseticida paration.

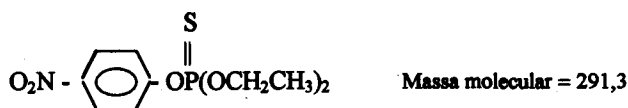
## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Fonte de radiação

Na radiólise do inseticida paration foi utilizada uma fonte de radiação gama ( $\gamma$ ) tipo Gammabeam-650 com atividade de  $6,99 \times 10^{13}$  Bq, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, em atmosfera e temperatura ambiente.

### 2.2. Pesticida

Utilizou-se o inseticida e acaricida fitossanitário O,O-dietil O-4-nitrofenil fosforotioato (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>PS), paration, grau técnico com 99% de pureza, e o seu correspondente marcado com carbono-14 nas posições 2 e 6 do anel aromático, com atividade específica de 1,22  $\mu$ Ci/mmol e pureza radioquímica 96,8%.



Fórmula estrutural do inseticida paration

### 2.3. Procedimento experimental

#### a) Preparo das soluções para a radiólise

As soluções a serem irradiadas foram preparadas dissolvendo-se 10 mg do inseticida grau técnico e 1,73  $\mu$ Ci do <sup>14</sup>C-paration em um litro de água destilada e desionizada, respeitando a solubilidade máxima do inseticida no solvente<sup>5</sup>.

#### b) Radiólise do paration em solução aquosa

Soluções aquosas da mistura dos inseticidas grau técnico e marcado, foram irradiadas em doses que variaram de 0 a 1,0 kGy nas taxas de dose: 1,87; 2,80; 3,12 e 3,41 kGy/h. Após a irradiação as soluções foram mantidas em geladeira a 10°C, por uma semana. A seguir, o carbono-14 total presente na solução, isto é, os fragmentos marcados com <sup>14</sup>C produzidos pela radiólise da molécula original do pesticida, foi quantificado via cintilação líquida, efetuando-se contagem de 2 mL da solução aquosa irradiada em mistura com 10 mL de solução cintiladora composta de 4g de PPO (2,5-difeniloxazol), 200 mg de POPOP (1,4-di-2,5-feniloxazol)benzeno, 660 mL de tolueno e 333 mL de Renex-95 (Atlas Ind. Química)<sup>6</sup>. O restante da solução foi então submetido a três processos de extração.

\* Este artigo é parte dos resultados obtidos durante o desenvolvimento da tese de doutoramento de Luiz Carlos Luchini

### c) Extração em fase sólida

Após a quantificação do carbono-14 total, 100 mL da solução aquosa de  $^{14}\text{C}$ -pesticida irradiada foi percolada através de um cartucho "Sep-Pak", empacotado com 360 mg de octadecil (C-18) adaptado a um funil de separação de 125 mL e a um Kitassato de 250 mL. Conectou-se o Kitassato a um sistema de vácuo para forçar a passagem da solução aquosa, a um fluxo constante de 5 mL/min.

Triplicatas de 2 mL da fase aquosa eluída da coluna C-18 foram analisadas por cintilação líquida, para quantificação dos  $^{14}\text{C}$ -compostos não retidos na coluna.

Os compostos retidos na fase sólida foram eluídos primeiro com 10 mL de diclorometano e depois com 10 mL de metanol. A quantificação do carbono-14 total eluído da fase sólida foi feita via contagem em cintilação líquida em amostras de 2 mL e 0,2 mL de diclorometano e metanol, respectivamente, em triplicata.

### d) Extração líquido-líquido

Outras amostras de 100 mL da solução aquosa irradiada foram extraídas com dois volumes de 10 mL de diclorometano. Todo diclorometano recuperado foi combinado e o carbono-14 presente na fase orgânica foi quantificado por contagem de 1 mL do solvente por cintilação líquida. A solução aquosa remanescente após a extração foi reextraída com 10 mL de butanol saturado com água. A seguir, 2 mL da fase butanol e 2 mL fase aquosa foram analisados por cintilação líquida para detecção dos compostos polares e hidrossolúveis, marcados com carbono-14, presentes nos extratos.

### e) Liofilização

Amostras de 50 mL da solução aquosa de  $^{14}\text{C}$ -paration irradiada foram liofilizadas em balões de 100 mL de fundo redondo. Os  $^{14}\text{C}$ -compostos liofilizados foram ressuspensos com 5 mL de metanol por agitação mecânica durante 2 horas. Alíquotas de 1 mL do metanol foram analisadas para determinação do carbono-14 total.

### f) Quantificação dos $^{14}\text{C}$ -compostos

Para a quantificação e balanço total dos compostos marcados presentes nas fases diclorometano, metanol, água e butanol, após extração da solução aquosa irradiada, triplicatas de alíquotas dos solventes foram contadas em espectrômetro de cintilação líquida PACKARD-1600 TR, com correção de "quenching" pelo método da razão de canais com fonte externa.

### g) Identificação do paration e de seus produtos de degradação radiolítica por GC-MS

Nas análises efetuadas por GC-MS utilizou-se um cromatógrafo HP 5890 série II acoplado a um detector seletivo de massa HP 5970, com coluna capilar de sílica fundida LM-5 de 50 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, com paredes revestidas com filme de 0,6  $\mu\text{m}$  de fase estacionária (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano).

Os espectros foram obtidos pela técnica de impacto eletrônico (EI) com energia de 70 eV, sendo a faixa de massa compreendida entre 45 e 475 u.m.a.

Os produtos da degradação do paration (paraoxon, aminoparation e p-nitrofenol) foram identificados comparando-se os fragmentogramas dos compostos presentes nas soluções irradiadas com os fragmentogramas dos padrões analíticos destes produtos.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Efeito da dose total de radiação $\gamma$ na recuperação de $^{14}\text{C}$ -paration por extração de solução aquosa irradiada

A recuperação do  $^{14}\text{C}$ -paration etílico por extração líquido-líquido, extração em fase sólida e liofilização de soluções aquosas do inseticida com atividade específica de 1,73  $\mu\text{Ci}$  em 10  $\text{mg L}^{-1}$ , que sofreram os efeitos radiolíticos após serem submetidas à taxa de dose de 3,41  $\text{kGy h}^{-1}$ , estão apresentadas nas figuras de 1 a 3.

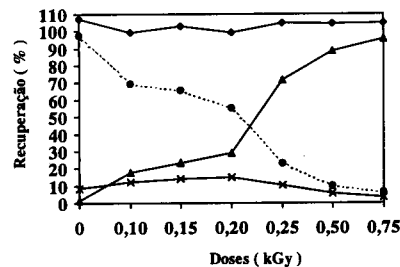


Figura 1. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à taxa de dose de 3,41  $\text{kGy h}^{-1}$ .

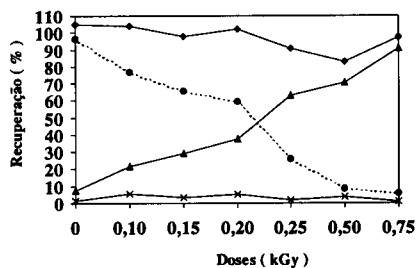


Figura 2. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração em fase sólida (C-18), após irradiação à taxa de dose de 3,41  $\text{kGy h}^{-1}$ .

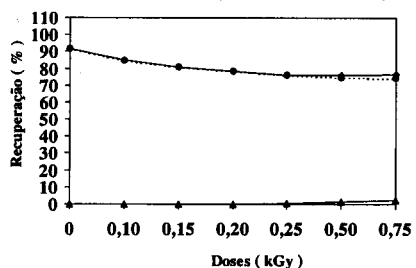


Figura 3. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por liofilização, após irradiação à taxa de dose de 3,41  $\text{kGy h}^{-1}$ .

Tanto na extração líquido-líquido utilizando-se diclorometano e butanol como solventes (Fig. 1) quanto na extração em fase sólida com C-18 como adsorvente (Fig. 2), na qual o carbono-14 foi recuperado eluindo-se a fase estacionária com diclorometano e metanol, a recuperação total do carbono-14, isto é, a soma das atividades nas fases metanol e butanol, diclorometano e fase aquosa remanescente, foi próxima de 100%. Isto significa, portanto, que não houve perda da atividade inicial do  $^{14}\text{C}$ -paration durante o processo radiolítico. Assim, todos os prováveis fragmentos marcados com carbono-14 oriundos da degradação radiolítica do  $^{14}\text{C}$ -paration foram recuperados nas extrações, ou permaneceram na solução aquosa irradiada. Desta forma, notou-se que não houve formação de compostos voláteis, conforme também observado por Javaroni et al<sup>4</sup>.

A recuperação do carbono-14 total em diclorometano, proveniente tanto da extração líquido-líquido como da extração

em fase sólida, diminuiu com o aumento da dose total de radiação fornecida à solução aquosa de  $^{14}\text{C}$ -paration. Paralelamente, a atividade remanescente na fase aquosa extraída aumentou gradativamente até 0,75 kGy, observando-se que aproximadamente 90% do  $^{14}\text{C}$  permaneceu na fase aquosa (Fig.1 e 2).

Portanto, os aumentos nas doses de radiação provocaram aumentos na formação de produtos hidrossolúveis e, conseqüentemente, mais passíveis à degradação biológica<sup>7</sup>, na solução aquosa irradiada. Este fato pode ser melhor observado quando se comparam os resultados das extrações líquido-líquido e em fase sólida, com os resultados do processo de liofilização da solução aquosa irradiada (Fig.3). A recuperação do carbono-14 total ressuspendido na fase metanol após liofilização foi sempre superior a 70%, indicando também que grande parte dos compostos hidrossolúveis formados na radiólise foram recuperados na liofilização.

Observou-se ainda que as eficiências de extração do butanol na extração líquido-líquido (Fig. 1) e do metanol na fase sólida (Fig. 2), subseqüentes às extrações com diclorometano, foram sempre menores do que 10%, indicando portanto, ausência de compostos polares na solução.

O monitoramento dos processos de extração, determinado pela recuperação do  $^{14}\text{C}$  total na fase diclorometano, possibilitou a observação de similaridade na recuperação da atividade total por extração líquido-líquido e fase sólida.

### 3.2. Efeito da taxa de dose na degradação radiolítica do $^{14}\text{C}$ -paration em solução aquosa

As figuras 4 a 7 apresentam os resultados da recuperação do  $^{14}\text{C}$  em diclorometano após extração líquido-líquido de soluções aquosas de  $^{14}\text{C}$ -paration irradiadas sob diferentes taxas de dose.

Pode-se observar que sob uma mesma dose de radiação, a extração do carbono-14 total pelo diclorometano diminuiu com os aumentos da taxa de dose e, conseqüentemente, aumentou também a formação de compostos hidrossolúveis. Desta forma, quanto maior a dose de radiação, maior o efeito radiolítico sobre o  $^{14}\text{C}$ -paration em solução aquosa.

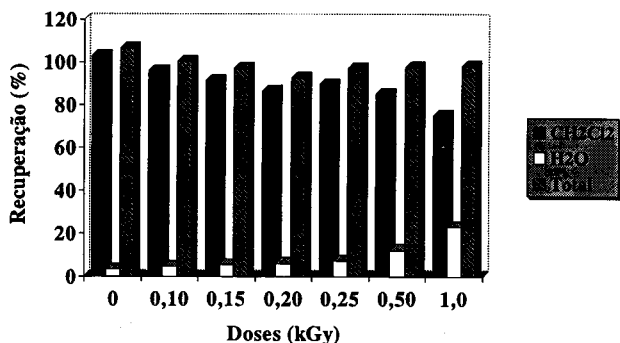


Figura 4. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à taxa de dose de 1,87 kGy h<sup>-1</sup>.

A distribuição de uma determinada dose de radiação em diferentes intervalos de tempo resultou em diferentes efeitos radiolíticos. Para a taxa de dose de 3,41 kGy/h observou-se acentuada queda na capacidade de extração do carbono-14 total da solução aquosa pelo diclorometano. Para a dose de 0,75 kGy nesta mesma taxa de dose, praticamente todos  $^{14}\text{C}$ -compostos produzidos pela radiólise permaneceram na fase aquosa irradiada.

A figura 8 compara a influência da taxa de dose na eficiência de extração dos compostos marcados com carbono-14 por diclorometano. Pode-se observar que a obtenção de um mesmo efeito radiolítico sobre a eficiência de extração do carbono-14

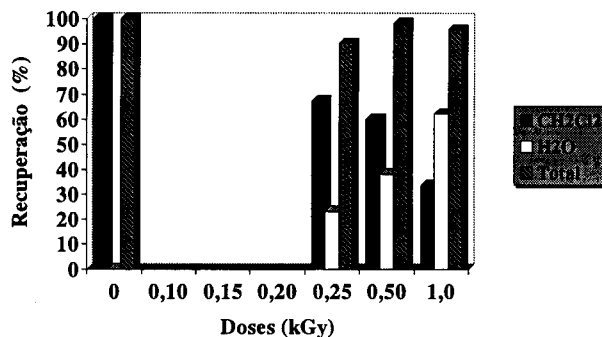


Figura 5. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à taxa de dose de 2,80 kGy h<sup>-1</sup>.

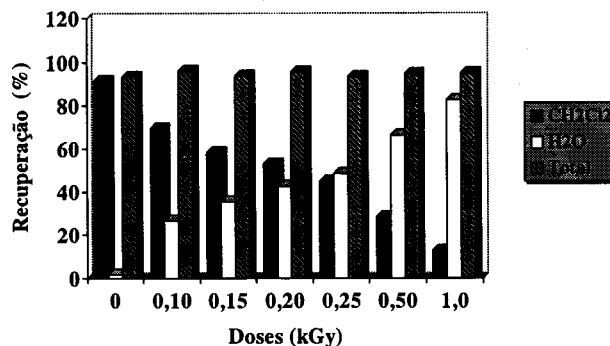


Figura 6. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à taxa de dose de 3,12 kGy h<sup>-1</sup>.

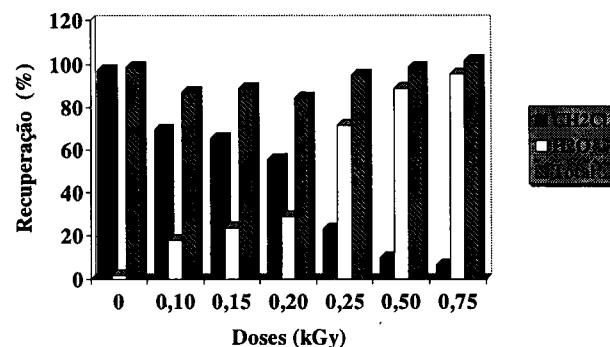


Figura 7. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à taxa de dose de 3,41 kGy h<sup>-1</sup>.

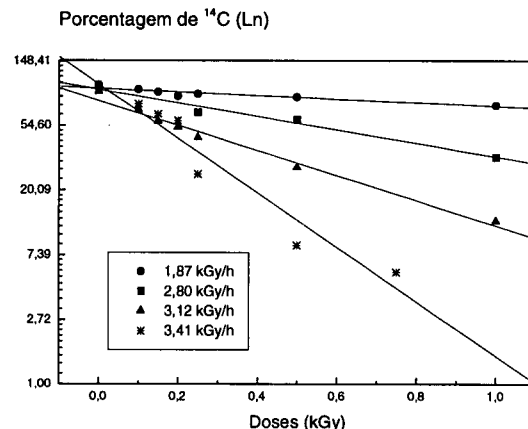


Figura 8. Porcentagem de  $^{14}\text{C}$ -compostos recuperados por extração líquido-líquido, após irradiação à diferentes taxas de dose.

total pelo solvente orgânico, pode ser conseguida combinando-se taxa de dose com a dose total de radiação fornecida à solução aquosa de paration marcado.

A tabela 1 apresenta as concentrações do inseticida paration remanescente na solução aquosa após irradiação. Pode-se observar que praticamente 98% do inseticida foi degradado quando submetido a 1,0 kGy à taxa de dose de 3,12 kGy h<sup>-1</sup>, o que significa uma eficiência de degradação muito grande.

**Tabela 1.** Concentração do inseticida paration (Mol L<sup>-1</sup> x 10<sup>-4</sup>) em solução aquosa após radiólise a diferentes taxas de dose.

Doses (kGy)	Taxas de Dose		
	1,87 kGy h <sup>-1</sup>	2,80 kGy h <sup>-1</sup>	3,12 kGy h <sup>-1</sup>
0	1,939	1,459	1,682
0,10	1,675	*	1,092
0,15	1,709	*	1,023
0,20	1,754	*	0,553
0,25	1,634	0,742	0,615
0,50	1,607	0,522	0,155
1,0	1,157	0,189	0,036

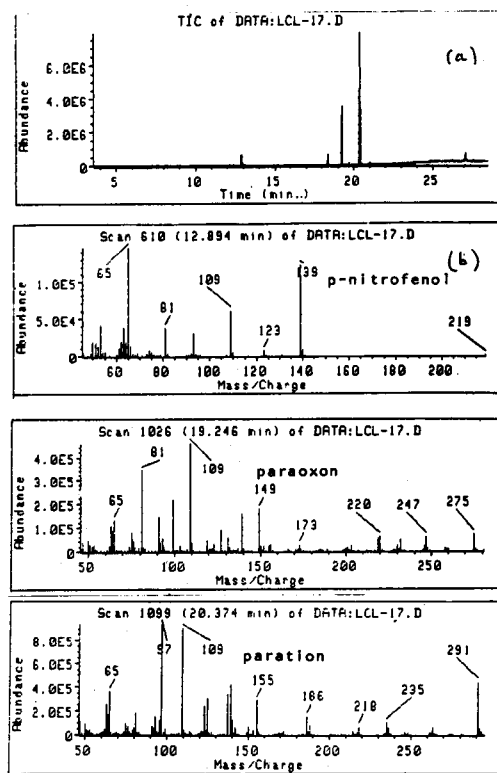
\*não irradiado

As análises efetuadas por GC-MS indicaram a formação de paraoxon, amino-paration e p-nitrofenol como resultantes da degradação radiolítica do paration (Fig. 9). O paraoxon foi o produto de degradação predominante, chegando a 24,6% na solução aquosa irradiada com 0,20 kGy à taxa de dose de 3,12 kGy h<sup>-1</sup>. Assim, pode-se concluir que a radiação gama é uma técnica eficiente na degradação do paration, e que a distribuição da dose total de radiação em função do tempo (taxa de dose), tem influência significativa na degradação radiolítica do inseticida.

Da mesma forma que o paration, o paraoxon, embora seja mais tóxico que o produto original, também é degradado durante o processo radiolítico, pois aproximadamente 90% deste composto foi degradado quando submetido à dose de 1 kGy<sup>8</sup>. Desta forma, a utilização da radiação gama tem a vantagem de degradar o paration durante a radiólise e também seu principal metabólito tóxico.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CENA/USP pela irradiação das amostras e ao CNPq e FAPESP pelo financiamento de parte da pesquisa. Luiz Carlos Luchini agradece à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo auxílio recebido na forma de bolsa de doutorado, orientado pela Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira de Rezende.



**Figura 9.** Cromatograma de íons totais - TIC a) e espectros de massa; b) dos compostos presentes na solução aquosa de paration irradiada com 0,25 kGy (taxa de dose de 3,12 kGy h<sup>-1</sup>).

#### 4. REFERÊNCIAS

1. Strachan, W. M.; Glooschenko, W. H.; Maguire, R. J.; In *Analysis of pesticide in water*; Chau, S. Y. A.; Afghan, B. K., Eds.; CRC Press, 1977; Vol. 1; pp 1-24.
2. Vollner, L.; Rohleder, H.; Korte, F.; In *Radiation for Clean Environment*; IAEA, Ed.; International Atomic Energy, 1975, p 285.
3. Getoff, N.; Lutz, W.; *Radiat. Phys. Chem.* **1985**, *25*, 21.
4. Javaroni, R. de C.; Talamoni, J.; Langraf, M. D.; Rezende, M. O. de O.; Luchini, L. C.; *Quím. Nova* **1991**, *14*, 237.
5. *The Pesticide Manual: A World Compendium*; Worthing, C. R.; Hance, R. J., Eds.; The British Crop Protection Council, 1991., 9<sup>th</sup> ed.; p 648.
6. Mesquita, T. B.; Rüegg, E. F.; *Ciência e Cultura* **1984**, *30*, 446.
7. Lichtenstein, E. P.; *Residue Rev.* **1980**, *76*, 147.
8. Luchini, L. C.; Tese de doutoramento. Instituto de Química de São Carlos-USP **1995**, 124p.