2005 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005
Santos, SP, Brazil, August 28 to September 2, 2005
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN
ISBN: 85-99141-01-5

DESCONTAMINACÃO DE EMBALAGENS DE CLORPIRIFÓS UTILIZANDO RADIACÃO IONIZANTE

Manoel Nunes MORI, Hiroshi OIKAWA, Maria Helena de Oliveira SAMPA, Celina Lopes DUARTE

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
clduarte@ipen.br

RESUMO

Um dos problemas relacionados à utilização de agrotóxicos é a descontaminação e o destino final dado às suas embalagens. De janeiro a abril de 2005 foram recolhidos 6.059.373 kg de embalagens vazias em treze estados: 5.502.037 kg lavadas e 557.336 kg contaminadas. A destinação final correta para as embalagens vazias levam à diminuição do risco para a saúde das pessoas e da contaminação ambiental. Dentre os processos de oxidação química de compostos orgânicos tóxicos em moléculas mais simples, o caminho mais eficiente é por ataque com radicais hidroxila ($^{\cdot}OH$). O objetivo deste trabalho é o estudo da degradação de clorpirifós adsorvido nas embalagens, eliminando o risco de contaminação ambiental e possibilitando a reciclagem ou o seu descarte seguro. Atualmente existem mais de 15 materiais produzidos através da reciclagem destas embalagens, conduites, cordas, embalagem para óleo lubrificante, tampas, madeira plástica, barricas de papelão, economizadores de concreto entre outros. As principais matérias-primas utilizadas para a produção de embalagens plásticas de agrotóxicos são o polietileno de alta densidade e o polietileno coextrudado . Embalagem COEX de um litro foram contaminadas com uma marca comercial de um concentrado emulsionável de clorpirifós com a finalidade de determinar o grau de contaminação das embalagens após a tríplice lavagem e sem a tríplice lavagem. Posteriormente estas embalagens foram irradiadas com radiação gama com diferentes doses com o objetivo de determinar a eficiência da radiação na descontaminação de embalagens de agrotóxicos.

1. INTRODUCÃO

Com um crescimento anual de 85 milhões de habitantes, se persistir essa taxa de crescimento, a população mundial deverá ultrapassar os 8 bilhões de habitantes em 2020. O fornecimento de calorias: leite, carne, cereais, frutas e verdura é um desafio para o setor agrícola. A superfície cultivável, entretanto, é invariável. Com o uso de tecnologia avançada, sementes melhoradas geneticamente, fertilizantes, irrigação e uso de agroquímicos, é possível duplicar a produção de uma gleba.

O uso de agrotóxicos é um dos principais fatores que garante altos rendimentos na lavoura. Apesar do efeito nocivo à saúde das pessoas e animais e prejudicial ao ambiente, deve ser considerado como um veneno útil e seu emprego deve ser controlado para evitar aplicações desnecessárias e conscientização do potencial poluidor para rios, lagos, águas subterrâneas e resíduo sólidos das embalagens quando descartadas sem nenhum critério.

O aumento do número de embalagens plásticas no campo teve um considerável aumento a partir da publicação da Lei 7082 de 11/07/89 que prescreveu a substituição das embalagens de vidro por embalagens de plástico que são econômicas, seguras, resistentes ao transporte e manuseio. Preocupados com esta situação a Associação das Empresas Nacionais de Defensivos Agrícolas, ANDEF, estabelece as bases para a criação de um grupo que tem a finalidade de administrar, recolher e dar um destino final às embalagens de agrotóxicos em todo o território nacional. Surgiu então o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias, INPEV, que também tem como objetivo dar orientação à indústria e aos agricultores de suas responsabilidades em relação ao ambiente e à saúde das pessoas. Pela norma em vigor fica estabelecido que todos os segmentos que tenham alguma relação com agrotóxicos devem contribuir com uma parcela para que as embalagens tenham um destino final seguro. Os agricultores deverão efetuar a devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos comerciais em que foi efetuada a compra e antes de serem devolvidas, deverão ser submetidas ao processo de tríplice lavagem. Os comerciantes deverão dispor de instalações adequadas para recebimento e armazenamento das embalagens vazias. As empresas que fabricam e comercializam agrotóxicos são responsáveis pelo recolhimento, transporte e destinação final das embalagens devolvidas pelo usuário.

O Clorpirifós [(1)] , O,O-dietil-(3,5,6-tricloro-2-piridila) fosforotioato, é um inseticida acaricida organofosforado que foi inicialmente fabricado e comercializado em 1965 pela Dow Chemical Company nos Estados Unidos e atualmente é um dos cinco inseticidas mais vendidos com mais de novecentas formulações. É absorvido através da pele, ingestão e inalação, e os sinais de intoxicação são: dor de cabeça, vertigem, perda da coordenação, espasmos, tremores, náuseas, diarréia, salivação e goma. Seu mecanismo de ação toxicológico é a inibição da enzima acetilcolinesterase que resulta no acúmulo da acetilcolina, um neuro transmissor extremamente tóxico presente em insetos e animais, causando a interrupção dos impulsos nervosos e consequentemente a morte destes organismos. O principal produto de degradação do clorpirifós em animais [(2)], plantas [(3,4)] , solo [(5,9)] e na água [(6,7,8)] é o 3,5,6-tricloro-2-piridinol – TCP . No solo e na água o TCP é degradado por ação microbiana.

A tríplice lavagem [(10)] é efetuada nas embalagens rígidas de plástico, metal ou vidro que contenham formulações líquidas de agrotóxico para serem diluídos em água, conforme especificação da norma técnica NBR 13.968.
Os objetivos da tríplice lavagem são: economia com o aproveitamento total do produto sem deixar restos na embalagem, segurança e proteção ambiental evitando riscos de contaminação do solo e mananciais.

Noventa e cinco porcento das embalagens recolhidas pelo Inpev podem ser recicladas desde que estejam corretamente lavadas. Entretanto a porcentagem de embalagens devolvidas contaminadas é grande sendo necessário encaminhá-las para incineração.

Tabela 1 – Recolhimento Acumulado de Embalagens Vazias
Por Estado em kg. Base: Abril de 2005

Estado	Lavadas	Contaminadas	Total
Paraná	1.172.707	186.840	1.359.547
Mato Grosso	1.112.010	18.130	1.130.140
São Paulo	737.683	92.720	830.403
Rio Grande do Sul	689.704	35.120	724.824
Goiás	567.523	96.292	663.815
Minas Gerais	376.722	50.930	427.652
Mato Grosso do Sul	369.756	9.875	379.631
Bahia	219.369	11.960	231.329
Santa Catarina	115.193	42.393	157.586
Maranhão	55.297	0	55.297
Pernambuco	34.626	3.776	38.402
Espirito Santo	19.617	9.300	28.917
Alagoas	24.490	0	24.490
Roraima	7340	0	7340
Total	5.502.037	557.336	6.059.373

Fonte: Inpev [11]

Os principais tipos de embalagens de agrotóxicos [10] são as embalagens flexíveis não laváveis como os sacos plásticos, de papel, metalizados ou mistos e as embalagens rígidas de vidro, metal e plástico (polietileno, PET e polietileno coextrudado).
O polietileno coextrudado [12] é revestido internamente por uma membrana de um copolímero de etileno e álcool vinílico – EVOH, cuja finalidade é formar uma barreira impermeável ao CO_2, O_2 e solventes.

Os plásticos são um bom exemplo de resíduos que podem ser reciclados, pois, tem um valor agregado podem ser transformados, reusados e inseridos no processo produtivo. É uma atividade lucrativa e ambientalmente correta, pode ser processado várias vezes e encontrado em grandes quantidades no lixo industrial, urbano e recentemente no lixo proveniente de atividades agrícolas. Para ser processado e reaproveitado os plásticos de coleta seletiva e lixões terão necessariamente de serem separados e descontaminados.

Um processo de oxidação avançado usa o alto poder de oxidação dos radicais hidroxila ($^{\cdot}OH$) para reagir indistintamente com os compostos orgânicos como as reações de foto fenton, sonólise e as radiações ionizantes.

A reação foto fenton é usada para a degradação de compostos poluentes tóxicos presentes no solo e águas subterrâneas [13] , compostos fenólicos biorecalcitrantes [14] de efluentes industriais de indústria de papel e celulose e curtumes. Em reatores aeróbios para a degradação do metil-terc-butil éter [15] e solventes clorados [16] .

As radiações ionizantes, através da geração de radicais pela radiólise da água, atua na purificação de efluentes industriais, municipais [18] , tratamento de água potável [22] , degradação de compostos orgânicos tóxicos [19,20,22,23] , descoloração de corantes [21] e esterilização [17]

Inseticidas organoclorados [24] persistentes no ambiente e inertes ao ataque químico de ácidos e bases e organofosforados usados na proteção de grãos [25] para armazenagem e silagem são degradados por radiação ionizante.

A radiólise de agrotóxicos em alguns casos não pode ser usado para fins nobres como obtenção de água potável, pois, os produtos de radiólise são tão tóxicos [26] quanto aos produtos de origem. Entretanto em outros casos foi observado que os produtos de radiólise são idênticos aos processos biológicos [27,28].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Determinação de Clorpirifós

As análises do clorpirifós antes e depois da irradiação foram realizadas no cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama, FID, marca Shimadzu modelo GC-17A.

A coluna utilizada foi tipo DB5 com 30 metros de comprimento por 0,32 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 microns de espessura da fase estacionária. A temperatura do detetor foi ajustada para 300 ^{o}C e do injetor para 270 ^{o}C. A programação de aquecimento da coluna foi de 50 ^{o}C por um minuto com uma rampa inicial de 50 ^{o}C a 150 ^{o}C com 10 ^{o}C/min e uma rampa final de 150 ^{o}C a 300 ^{o}C com 15 ^{o}C/min. Para quantificar as amostras irradiadas e sem irradiar foi construído uma curva de calibração do clorpirifós dissolvido em acetonitrila.

2.2. Preparação das Embalagens

Frascos agroquímicos coextrudado, COEX, de 85 gramas de um litro cor branca foram contaminados com um concentrado emulsionável de clorpirifós comercial e armazenados em local seguro por dois meses para assegurar que suas paredes impregnassem com o produto.

Posteriormente foi realizado um ensaio para verificar o grau de contaminação das embalagens. Duas embalagens foram esvaziadas e todo o líquido do seu interior foi escorrido deixando as embalagens com a boca para baixo por um minuto. Em uma embalagem foi adicionado água e realizado o processo de tríplice lavagem conforme a norma NBR 13.968. Nas duas embalagens, com tríplice lavagem e sem tríplice lavagem foram adicionados 15 ml de acetonitrila J. T. Baker grau hplc, agitado por um minuto e deixadas em repouso por 30 minutos, agitando em intervalos regulares, para a extração completa do clorpirifós.

2.3. Irradiação

As embalagens foram irradiadas à temperatura ambiente usando o irradiador multiproposito de cobalto-60 no Centro de Tecnologia das Radiações, CTR, localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, com uma taxa de dose de 4,5 kGy/h determinada por dosimetria Fricke.

Quatro embalagens foram preparadas para irradiação. Duas foram lavadas pelo processo de tríplice lavagem e duas não, em seguida irradiadas completamente cheias de água, com as doses absorvidas de 15kGy e 30 kGy cuja dosimetria foi realizada com dosímetro tipo "Perspex".

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a curva de calibração do clorpirifós dissolvido em acetonitrila obtida no cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama, FID, que demonstrou ser uma vantajosa e poderosa técnica para análise de clorpirifós em razão de sua alta sensibilidade, versatilidade e seletividade.

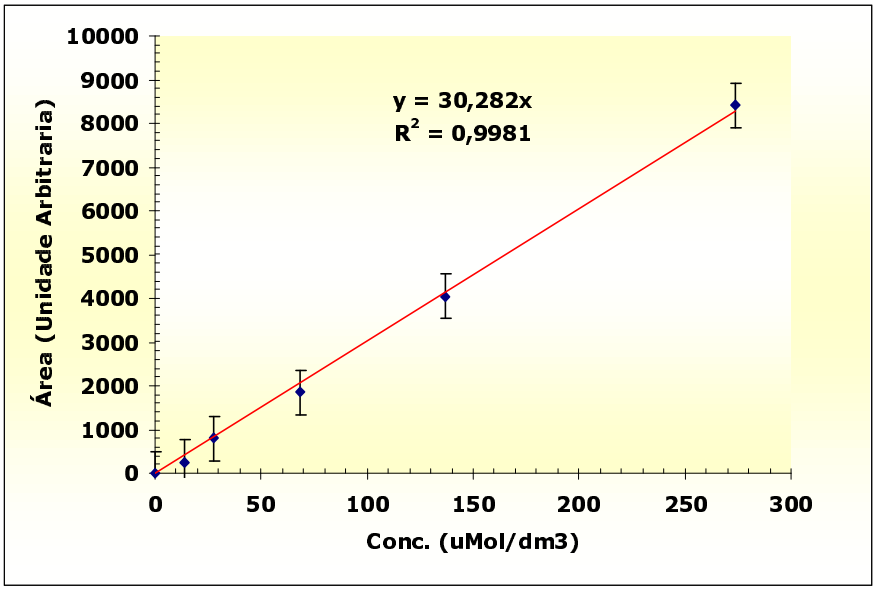

Fig. 1 Curva de Calibração do clorpirifós

A tríplice lavagem empregada na descontaminação de embalagens de agrotóxicos, embora seja um processo eficiente, não garante a total descontaminação, pois, as embalagens apresentam contaminação com o princípio ativo do inseticida conforme os resultados indicados na Tabela 2. Além do princípio ativo as formulações contem solventes derivados do benzeno e outros compostos orgânicos que também permanecem na embalagem após a tríplice lavagem.

Tabela 2. Embalagens Irradiadas com Tríplice Lavagem
e sem Tríplice Lavagem.

SEM TRÍPLICE LAVAGEM		COM TRÍPLICE LAVAGEM	
Dose (kGy)	Conc.(µMol/dm^3)	Dose (kGy)	Conc. (µMol/dm^3)
0	34453,80	0	91,54
15	21448,35	15	30,81
30	20703,38	30	6,21

Após a irradiação gama, a concentração do clorpirifós mostrou um decréscimo com a dose de irradiação, nas embalagens sem tríplice lavagem esta redução foi de 40% e nas embalagens com tríplice lavagem foi de 93%, ambas com a dose de 30 kGy.

3. CONCLUSÃO

As embalagens irradiadas com tríplice lavagem e sem tríplice lavagem apresentaram uma expressiva remoção dos contaminantes podendo concluir que as radiações ionizantes pode ser empregada com eficiência para a total descontaminação das embalagens, mas outros sistemas de irradiação deverão ser estudados como o acelerador de elétrons.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à FAPESP pelo financiamento do projeto n º 03/05631-7 de auxílio à pesquisa.

REFERENCIAS

1. "Toxicological Properties of Chlorpyrifos", http://www.dowagro.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=chlorp/pdfs/noreg/010-90067.pdf&pdf:true (2003)
2. SMITH, G. N.; WATSON, B. S.; FISCHER, F. S. Investigation on Dursban Insecticide. Metabolism of [^{36}Cl] O,O-Diethyl O-3,5,6-Trichloro-2-pyridyl Phosphorothioate in Rats. *J. Agr. Food Chem.* **Vol. 1, n. 1,** pp. 132-138, 1967.
3. SMITH, G. N.; WATSON, B. S.; FISCHER, F. S. Investigations on Dursban Insecticide. Uptake and Translocation of [^{36}Cl] O,O-Diethyl O,3,5,6-Trichloro-2-Pyridyl Phosphorothioate and [^{14} C] O,O-Diethyl O-3,5,6-Trichloro-2-Pyridyl Phosphorothioate by Beans and Corn. *J. Agr. Food Chem.* **Vol.15, n. 1,** pp. 127-131, 1967
4. INMAN, R. D.; KIIGEMAGI, V.; DEINZER, M. L. Determination of Chlorpyrifos and 3,5,6-Trichloro-2-Pyridinol Residues in Pepermint Hay and Peppermint Oil. *J. Agr. Food Chem.* **Vol. 39, n. 2,** pp. 321-323, 1981
5. RACKE, K. D.; STEELE, K. P.; YODER, R. N.; DICK, W. A.; AVIDOV, E. Factors Affecting the Hydrolytic Degradation of Chlorpyrifos in Soil. *J. Agr. Food Chem.* **Vol. 44, n. 6,** pp. 1582-1592, 1996
6. NOBLET, J. A.; SMITH, L. A.; SUFFET, I. M. Influence of Natural Dissolved Organic Matter, Temperature, and Mixing on the Abiotic Hydrolysis of Triazine and Organo Phosphate Pesticides. *J. Agr. Food Chem.* **Vol. 44, n. 11,** pp. 3685-3693, 1996.
7. LIU, B.; McCONNEL, L.L.; TORRENTS, A. Hydrolysis of Chlorpyrifos in Natural Waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere.* **Vol.44, n. 6,** pp. 1315-1323**,** 2001.
8. MACALADY, D. L.; WOLFE, N. L. New Perspectives on the Hydrolytic Degradation of the Organophosphorothioate Insecticide Chlorpyrifos. *J. Agr. Food Chem.* **Vol.31**, pp. 1139-1147, 1983
9. RACKE, K. D.; LASKOWSKI, D. A.; SCHULTZ, M. R. Resistence of Chlorpyrifos to Enhanced Biodegradation in Soil. *J. Agr. Food chem.* **Vol. 38, n. 6,** pp. 1430-1436, 1990
10. "Destinação Final das Embalagens Vazias de Agrotóxicos", http://www.andef.com.br/dest_final/ (2004).
11. "Recolhimento Embalagens Vazias Abril/2005", http://www.inpev.org.br/destino_embalagens/estatisticas/brteEstatisticas.asp (2005)
12. "Filmes Para Embalagens", http://www.furg.br/furg/projet/embalagens/tres/filmes.html (2005)
13. W. CHU; C. Y. KWAN; K. H. CHAN; CALVIN CHONG.An Unconventional Approach to Studying The Reaction Kinetics of Fento's Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Chemosphere,* **Vol. 57, n. 9,** pp. 1165-1171, 2004.

14. GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton Treatment of Water Containing Natural Phenolic Pollutants. *Chemosphere.* **Vol. 50**, **n. 1,** pp. 71-78, 2003.
15. BURBANO, A. A.; DIONISIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation Kinetics and Effect of pH on the Degradation of MTBE With Fenton Reagent. *Water Research.* **Vol.39, n. 1,** pp. 107-118, 2005.
16. RODRIGUEZ, S. M.; GÁLVES, J. B.; RUBIO, M. I. M.; IBAÑES, P. F.; GERNJAK, W.; ALBEROLA, I. O. Treatment of Chlorinated Solvents by TiO_2 Photocatalysis and Foto-Fenton: Influence of Operating Conditions in Solar Pilot Plant. *Chemosphere.* **Vol.58, n.4,** pp.391-398, 2005.
17. PIKAEV, A. K.; SHUBIN, V. N. Radiation Treatment of Liquid Wastes. *Radiat. Phys. Chem.* **Vol. 24, n. 1,** pp. 77-97, 1984
18. THOMPSON, J. E.; BLATCHLEY III, E. R. Toxicity of Gamma Irradiated Wastewater Effluents. *Water Research.* **Vol.33, n. 9,** pp. 2053-2058, 1999
19. LING-LING HSIEH; YI-LIANG LIN; CHIEN-HOU WU. Degradation of MTBE in Dilute Aqueous Solution by Gamma Radiolysis. *Water Research.* **Vol. 38, n. 16,** pp. 3627-3633, 2004
20. MINCHER, B. J.; LIEKHUS, K.; ARBON, R. E. PCB Radiolysis in Isooctane in the presence of Ozone. *Appl. Radiat. Isot.* **Vol. 47, n. 8,** pp. 713-715, 1996
21. SOLPAN, D.; GUVEN, O. Decoloration and Degradation of Some Textile Dyes by Gamma Irradiation. *Rad. Phys. Chem.* **Vol. 65, n. 4-5,** pp. 549-558, 2002
22. PROKSCH, E.; GEHRINGER, P.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER, H. Radiation Induced Decomposition of Small Amounts of Perchloeoethylene in Water. *Appl. Radiat. Isot.,* **Vol. 38, n. 11,** pp. 911-919, 1987
23. GETOFF, N.; LUTZ, W. Radiation Induced Decomposition of Hydrocarbons in Water Resources. *Radiat. Phys. Chem.,* **Vol. 25, n. 1-3,** pp. 21-26, 1985
24. JAVARONI, R. C. A.; TALAMONI, J.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Estudo da Degradação de Lindano em Solução Aquosa Através de Radiação Gama. *Química Nova,* **Vol. 14**, **n. 4**, pp. 237-239, 1991.
25. WIENDL, F. M.; SGRILLO, R. B. Degradação de Malathion por meio de Radiações Ionizantes Gama do Cobalto 60. *Ciencia e Cultura,* **Vol. 34, n. 7**, pp. 917-921, 1982.
26. ANGELINI, G.; BUCCI, R.; CARNEVALETTI, F.; COLOSIMO, M. Radiolytic Decomposition of Aqueous Atrazine. *Radiat. Phys. Chem,* **Vol.59, n.3,** pp. 303-307, 2000
27. LUCHINI, L. C. Degradação do Inseticida Paration Etílico em Diversas Matrizes Ambientais por meio da Radiação Ionizante Gama do Cobalto-60. São Carlos, 1995, 124p. Tese(Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
28. DUARTE, C. L.; MORI, M. N.; OIKAWA, H.; SAMPA, M. H. O. Study of Degradation of Chlorpyrifos by Ionizing Radiation. *8 th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, NAMLS8,* Rio de Janeiro, 17-22 April 2005.