

COMUNICAÇÃO CIENTÍFICA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DO ALDICARB

H. Yoneda *, Regina M. P. Vasques *, Amélia K. Matsunaga *

RESUMO

Águas de lavagem e restos industriais da fabricação do defensivo agrícola aldicarb foram armazenados em tanques de evaporação especialmente construídos para estudo de degradação do produto.

Após a evaporação de 2/3 do volume total, iniciou-se um tratamento com óxido de cálcio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, afim de manter o pH ao redor de 11 e promover a hidrólise do aldicarb a seus metabólitos menos tóxicos.

Amostras coletadas foram analisadas por cromatografia líquida usando-se coluna de fase reversa. Verificou-se a presença de 3,9 a 21,5 ppm de aldicarb, de 4 a 8,5 ppm de oxima de aldicarb e de não detectado a 1,1 ppm de nitrila de aldicarb, o que evidencia a eficiência deste processo de degradação.

PALAVRAS-CHAVES – Aldicarb; degradação; cromatografia líquida.

SUMMARY

Evaluation of aldicarb chemical degradation

Disposed water and left over chemical from the aldicarb plant were stored in a disposal container specially built for degradation research.

After 2/3 of the content was evaporated, it was treated with CaO, Na₂CO₃ and NaOH to keep the pH near 11 for aldicarb degradation.

Samples of this product were collected and analyzed by HPLC on C₈ reverse phase column, and the presence of 3.9 to 21.5 ppm aldicarb, 4 to 8.5 ppm aldicarb oxime, n. d. to 1.1 ppm aldicarb nitrile were verified.

The results showed the degradation process to be efficient.

KEY-WORDS – Aldicarb; degradation; high performance liquid chromatography.

Uma das causas de poluição ambiental, nos dias de hoje, é devida ao descarte sem nenhum tratamento dos resíduos industriais de defensivos agrícolas e compostos relacionados que trazem danos inmensuráveis ao ecossistema e conseqüentemente à saúde humana e animal. (12).

Atualmente algumas indústrias de defensivos agrícolas, preocupadas com a gravidade do problema, estão iniciando um processo de tratamento de seus efluentes antes de seu lançamento nos esgotos ou nos rios, pois a recomendação usual para o descarte de embalagens e restos de defensivos agrícolas é o simples enterramento em locais escolhidos (1, 6). Esse procedimento, na realidade, é a transferência do problema para o futuro, pois muitos desses produtos são estáveis, como é o caso dos inseticidas clorados que demoram anos para se degradarem e irão contaminar o lençol freático por lixiviação, ao longo do tempo. Como exemplo disso, temos a detecção de resíduos clorados no lago Paranoá em Brasília (5).

Em vista do exposto, a Seção de Química fez estudos de degradação do aldicarb por processos

químicos nos restos das operações industriais.

O aldicarb é um inseticida e nematicida sistêmico, pertencente ao grupo dos carbamatos, não persistentes (9) e altamente tóxico. É usado exclusivamente para tratamento de solo, na forma de granulado, nas culturas de algodão, amendoim, banana, batata, café, cana-de-açúcar, citrus, feijão e tomate (2, 7). Atua sobre o sistema nervoso de maneira semelhante aos compostos fosforados inibindo a enzima acetil-colinesterase, porém sua ação sobre a enzima, diferindo dos fosforados, é rápida e fugaz.

Por meios biológicos, o aldicarb oxida-se rapidamente a sulfóxido de aldicarb e uma parte deste é em seguida oxidada mais vagarosamente a sulfona de aldicarb (8). Esses metabólitos são tóxicos aos mamíferos pois agem como inibidores da acetil colinesterase (4) e sofrem decomposição pela ação microbiana ou reação química formando as oximas correspondentes (4). Estas são lentamente degradadas às nitrilas correspondentes, aldeídos, ácidos e álcoois, os quais não possuem efeito toxicológico significativo (11) (figu-

* Pesquisador Científico, Seção de Química, Instituto Biológico.

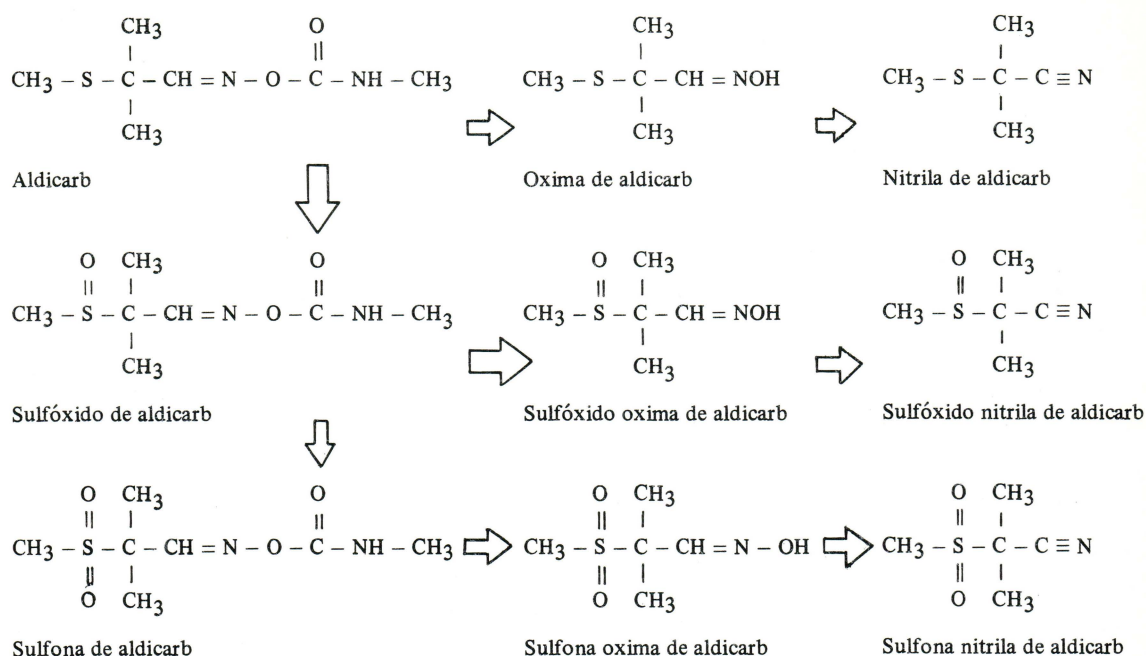


FIGURA 1 – Esquema de degradação do aldicarb

ra 1).

O processo utilizado para degradação do aldicarb consistiu das seguintes etapas: a) coleta do material em tanque de reação; b) tratamento com hidróxido de sódio a 20%; c) agitação contínua por 8 horas; d) transferência para o tanque de evaporação coberto, com 300m³ de capacidade, que corresponde a cerca de 90 toneladas; e) tratamento com carbonato de sódio, hidróxido de sódio e óxido de cálcio para manter o pH ao redor de 11, o que acelera a decomposição do ingrediente ativo (11), no momento que o material no tanque alcançou 25cm de espessura; f) agitação semanal para manter a uniformidade do pH e ajudar na secagem, pelo menos durante 1 mês; g) correção do pH pela adição de óxido de cálcio e carbonato de sódio.

Para dosagem do aldicarb e dos produtos de degradação, procedeu-se a coleta de amostras do material alcalinizado obedecendo o seguinte critério:

Amostra 1 – colhida no lado diametralmente oposto ao local de descarga.

Amostra 2 – colhida em frente ao ponto de descarga.

Amostra 3 – colhida no local da descarga.

Amostra 4 – colhida no ponto extremo do lado da descarga.

Amostra 5 – colhida no ponto médio do tanque.

Amostra 6 – amostragem média das outras 5 amostras já colhidas.

Amostra 7 – amostragem média resultante da coleta em uma segunda etapa, quando se quadriculou o tanque em 9 partes e colheu-se o material nos pontos centrais desses quadrados.

Amostra 8 – amostragem média resultante da coleta de 12 amostras em pontos distribuídos nas diagonais do tanque.

A análise de cada amostra purificada foi feita por cromatografia líquida usando coluna cromatográfica fase reversa C₈ e detector ultra violeta com comprimento de onda fixado em 234nm (3), acoplado a um integrador. O eluente usado foi uma mistura de metanol para cromatografia líquida e água deionizada na proporção de 70 : 30 e fluxo fixado em 1,0ml/minuto.

As soluções padrões de oxima de aldicarb e nitrila de aldicarb foram feitas na concentração de 0,01% e a solução padrão de aldicarb numa

TABELA 1 — Resultados em ppm de aldicarb, oxima de aldicarb e nitrila de aldicarb encontrados nas amostras colhidas.

Amostra	pH	Oxima de aldicarb	Nitrila de aldicarb	Aldicarb
1	12,70	71,4	116,5	0,1
2	11,52	4,0	0,5	N.D.
3	9	20,5	3,3	45,7
4	10,84	2,9	N.D.	
5	10,87	não foi analisada		
6	—	8,2	N.D.	9,3
7	10	8,5	1,1	3,9
8	9,95	4,0	N.D.	21,5

N.D. = não detectado até 10^{-4} ppm.

concentração de 0,03%.

Os resultados em ppm de aldicarb e seus metabólitos: oxima de aldicarb e nitrila de aldicarb, bem como as determinações de pH das amostras colhidas encontram-se na tabela 1.

Verificou-se que com o tratamento inicial correspondente às 4 primeiras amostras, os resultados variaram de quantidade não detectada a 45,7 ppm para aldicarb, de 4 a 71,4 ppm para oxima de aldicarb e de quantidade não detectada a 116,5 ppm para nitrila de aldicarb. A amostra n.º 5 não foi analisada pela intensa coloração apresentada devido ao acúmulo de adjuvante e outros materiais que mascararam o resultado. Na amostra n.º 3 foi possível observar que a não manutenção do pH ao redor de 11, ocasionou apenas uma parcial degradação do aldicarb confirmando a importância do pH nesse processo, conforme havia sido verificado por LEMLEY & ZHONG (10) em estudos de degradação do aldicarb em água.

As amostras 6, 7, 8, que foram colhidas, após o material ter sofrido um novo tratamento, tiveram resultados que variaram de 3,9 a 21,5 ppm de aldicarb, de 4 a 8,5 ppm de oxima de aldicarb e de quantidade não detectada a 1,1 ppm de nitrila de aldicarb, evidenciando a eficiência da alcalinização na degradação do aldicarb.

Pode-se concluir pelos dados obtidos, que a degradação química se processou conforme o esperado e como o aldicarb é usado exclusivamente para tratamento de solo, um possível destino a ser dado a esse material degradado, altamente

alcalino, seria seu emprego em tratamento de solos de reflorestamento onde o alto teor de matéria orgânica presente irá facilitar a degradação das quantidades ainda existentes (11).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS (Brasil). *Uso adequado dos defensivos agrícolas*. São Paulo, ANDEF, 1984. 24p.
2. BRASIL, Ministério da Agricultura. *Catálogo dos defensivos agrícolas*. Coord. D. M. Galvão, Brasília, Ministério da Agricultura, s.d. p. 16.
3. COCHRANE, W. P.; LANOUE, M. High Pressure Liquid Chromatographic determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in potatoes. *J. Assoc. Off. anal. Chem.* **64**: 724-728, 1981.
4. CREMLYN, R. Synthetic Insecticides II: Organophosphorus and carbamate Compounds. In: *Pesticides preparations and mode of action*. Chichester, John Wiley & Sons, 1979. p. 98-101.
5. DIANESE, J. C.; PIGATI, P.; KITAYAMA, K. Resíduos de inseticidas clorados no lago Paranoá de Brasília. *Biológico*, São Paulo. **42**: 151-5, 1977.
6. FUNDACENTRO. *Manual de segurança no uso de defensivos agrícolas*, São Paulo, 1981, p. 26.
7. GERSON, A. G.; NOVO, J. P. S.; ZAMARIOLLI, D. P. *Coletânea de portaria e informações gerais sobre defensivos agrícolas e receituário agrônomo*. Campinas, CATI, 1986. p. 78-76 (Impresso especial CATI).
8. IWATA, Y.; WESTLAKE, W. E.; BARKLEY, J. H.; CARMAN, G. C.; GUNTHER, F. A. Aldicarb Residues in oranges, citrus by products, orange

- leaves, and soil after and aldicarb soil-application in an orange grove. *J. Agric. Food Chem.*, **25**: 933-6, 1977.
9. KRAUSE, M.; LOUBSER, J. T.; BEER, P. R. Residues of aldicarb and fenamiphos in soil, leaves, and fruit from a treated vineyard. *J. Agric. Food Chem.*, **34**: 717-20, 1986.
10. LEMLEY, A. T. & ZHONG, W. Z. Hidrolysis of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone at parts per billion level in aqueous mediuns. *J. Agric. Food Chem.*, **32**: 714-19, 1984.
11. MILES, C. J.; DELFINO, J. J. Fate of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in floridan growndwater. *J. Agric. Food Chem.*, **33**: 455-60, 1985.
12. PASCHOAL, A. D. *Pragas, praguicidas & a crise ambiental: problemas e soluções* Rio de Janeiro, Fundação Getulio Vargas, 1979. p. 37 - 8.
13. UNION CARBIDE DO BRASIL. *Temik defensivo agrícola aldicarb*: uma avaliação científica. São Paulo, Union Carbide do Brasil, Divisão de Produtos Agroepcuários, 1983. 63 p.

Recebido para publicação em 04/07/88.