

# ALGUNS ASPECTOS SOBRE OS MECANISMOS DE TRANSPORTE DO PESTICIDA HCH NO SUBSOLO

Letícia dos Santos Macedo<sup>1</sup>; Giulliana Mondelli<sup>2</sup>

**Resumo** – Pesticidas organoclorados foram utilizados em larga escala no mundo para o controle de pragas. O movimento destes poluentes no meio poroso não está condicionado apenas ao fluxo do fluido no subsolo, apesar deste ser responsável por grande parcela do processo. O comportamento dos poluentes é dependente de mecanismos sujeitos aos processos físicos, químicos e biológicos naturais do meio. Estudos geológicos, hidrogeológicos, geotécnicos e geoquímicos são capazes de fornecer subsídios para o mapeamento do fluxo de poluentes, baseados numa investigação geoambiental. Este trabalho apresenta os principais aspectos geoambientais do comportamento do pesticida organoclorado Hexaclorociclohexano (HCH) no subsolo. A adsorção de pesticidas na matéria orgânica do solo é o principal mecanismo que influencia no transporte e extensão das plumas de contaminação, sendo a caracterização geotécnica e geoquímica fundamentais para entender este comportamento. O transporte dos pesticidas organoclorados ocorre principalmente por erosão e escoamento superficial e, às vezes, por dissolução e deposição nas camadas mais profundas e permeáveis do subsolo. A mobilidade dos pesticidas é considerada baixa quando comparada a outros poluentes, no entanto o HCH pode ser considerado móvel, quando comparado aos pesticidas organoclorados, pois apresenta a maior solubilidade e a menor capacidade de adsorção entre eles.

**Abstract** – Organochlorine pesticides were used in large scale in the world to control pests. The movement of these pollutants into the porous medium is conditioned not only by the groundwater flow, although this is main process of transport of it. The behavior of the pollutants in the subsoil is dependent of the physical, chemical and biological natural mechanisms. Geological, hydrogeological, geochemical and geotechnical studies are needed to provide data for mapping of the pollutants flow, based on a geo-environmental investigation. This work presents the main geo-environmental aspects of the behavior of organochlorine pesticide hexachlorocyclohexane (HCH). The adsorption of pesticides by the organic soil matter is the main mechanism that influences the transport and extension of the contamination plumes, making fundamental the geochemical and geotechnical characterization. The transport of organochlorine pesticides occurs primarily through erosion and runoff, and sometimes, by dissolution and deposition in the deeper and permeable layers of the subsoil. The mobility of the pesticides is considered low when compared to other pollutants, however HCH can be considered mobile as compared to other organochlorine pesticides, because it presents the greater solubility and the lesser adsorption capacity between them.

**Palavras-Chave** – Áreas contaminadas, transporte em meios porosos, organoclorados, investigação geoambiental.

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária, São Paulo-SP, CEP 05508-901. Fone (11) 3767-4946, Fax (11) 3767-4360, leticiasm@ipt.br.

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária, São Paulo-SP, CEP 05508-901. Fone (11) 3767-4083, Fax (11) 3767-4360, giullia@ipt.br.

## 1 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Os pesticidas organoclorados são conhecidos como persistentes e tóxicos. Geralmente penetram pouco no solo, pois são rapidamente adsorvidos e são pouco solúveis. A matéria orgânica do solo tem um efeito importante na bioatividade, persistência, biodegradabilidade, lixiviação e volatilização de pesticidas (Sparks, 2003). O transporte ocorre principalmente por erosão e transporte de sedimentos, através do escoamento superficial (Freeze e Cherry, 1979; WHO, 1991; Fetter, 1993).

A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas de três pesticidas organoclorados. Através dos valores de K<sub>oc</sub> (coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico) é possível perceber que a maioria deles são altamente adsorvidos na matéria orgânica presente no solo. A solubilidade é geralmente baixa, o K<sub>ow</sub> (coeficiente de partição octanol-água) dos três é alto e a pressão de vapor baixa. Isto significa que eles não são muito móveis, porém é a alta toxicidade deles que faz com que baixas concentrações já ofereçam riscos.

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas de Alguns Pesticidas Organoclorados

Propriedades	DDT	Endosulfan	Gama-HCH (Lindano)
CAS-Number	50-29-3	115-29-7	58-89-9
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,6*	1,7*	1,9*
Solubilidade em água (mg/L)	5,50E-03	3,25E-01	7,30E+00
Pressão de Vapor a 20°C (mmHg)	1,60E-07	6,00E-07	3,52E-05
Log K <sub>ow</sub>	6,91E+00	3,83E+00	3,72E+00
K <sub>oc</sub> (L/Kg)	1,69E+05	6,76E+03	2,81E+03
Dose de referência crônica - Oral (mg/Kg-dia)	5,00E-04	6,00E-03	3,00E-04

Fonte: RAIS, 2011 & \*WHO, 2011

Comparando os três pesticidas é possível identificar que o gama-HCH possui maior tendência a mobilizar, pois possui a maior solubilidade em água e o menor K<sub>oc</sub>, resultando em menor tendência de adsorção. A maior pressão de vapor mostra a tendência a volatilizar entre os três.

## 2 PRINCIPAIS MECANISMOS DE TRANSPORTE DO HCH

O HCH (Hexaclorociclohexano) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) é um composto químico de origem industrial da extensa família dos organoclorados conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs). A sintetização gera uma mistura de isômeros, em diferentes proporções, sendo os principais  $\alpha$ -HCH (alfa),  $\beta$ -HCH (beta),  $\delta$ -HCH (delta) e  $\gamma$ -HCH

(gama - lindano). Estes isômeros de HCH possuem a mesma fórmula molecular, porém com arranjos atômicos diferentes, como apresentado na Figura 1, e, portanto, com propriedades diferentes. O produto pesticida comumente encontrado no mercado é o HCH grau técnico (t-HCH). O isômero  $\gamma$ -HCH é o mais tóxico entre eles.

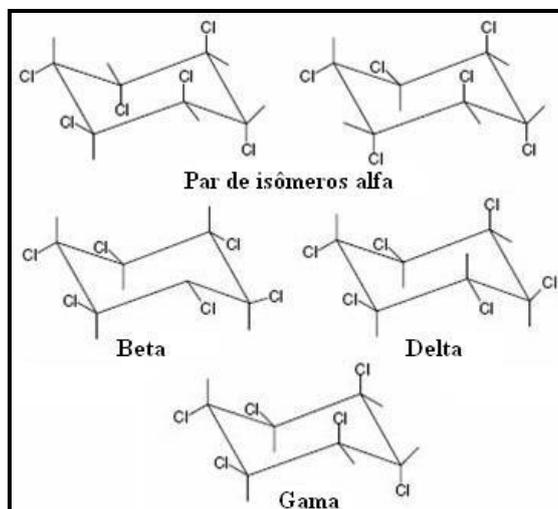


Figura 1. Estrutura molecular dos Isômeros de HCH (Modificado de PHILLIPS *et al.*, 2005)

Os fatores mais importantes que afetam a adsorção de pesticidas no solo são: solubilidade, textura do solo, acidez do solo, temperatura do solo, estrutura molecular e hidrofobicidade do pesticida (Beit, *et al.* 1981). Na ausência de matéria orgânica, os argilominerais e os óxidos de ferro livres contribuem para sorção de lindano. A mobilidade do lindano tende a ser muito baixa em solos com alto teor de matéria orgânica, mas pode ser maior em solos contendo pouca matéria orgânica (WHO, 1991).

A sorção-dessorção do HCH e do Endosulfan no solo foi estudada por WADASKAR *et al.* (2006), na Índia, usando o ensaio de adsorção de equilíbrio em lote. Os valores de Kf (coeficiente de partição da isoterma de Freundlich), Kd (coeficiente de partição linear) e Koc determinados para o Endosulfan foram pelo menos uma ordem de grandeza maiores do que aqueles determinados para HCH. O HCH seria mais móvel do que o Endosulfan, nas mesmas condições ambientais. Essa diferença pode ser atribuída a maior solubilidade em água, estabilidade química e maior resistência a biotransformações no subsolo do HCH (WADASKAR *et al.*, 2006).

A difusão do lindano no solo foi investigada por Ehlers *et al.* (1969) e por Shearer *et al.* (1973). Os autores observaram que a difusão é fortemente influenciada pelo teor de umidade do solo, pela maior densidade do solo e pela temperatura (WHO, 1991).

No Brasil, o maior caso de contaminação por HCH é o da Cidade dos Meninos, em Duque de Caxias - RJ, onde uma fábrica de produção do pesticida foi desativada em 1955 e parte da sua produção e rejeitos foi abandonada no local. Borges (1996) avaliou os mecanismos de transporte do HCH no subsolo em laboratório e destacou a importância da realização de ensaios de adsorção de equilíbrio em lote para a determinação das isotermas de adsorção e a realização de simulação numérica para estimar a pluma de contaminação.

Manéo (2013) avaliou a biodisponibilidade do HCH presente numa área contaminada no município de Santo André - SP, por meio dos ensaios de caracterização da NBR 10.004 e ensaios de coluna. Nesta área também estão sendo realizados estudos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP (IPT) desde 2009 sobre os mecanismos de transporte, por meio de determinação dos parâmetros em laboratório e modelagem numérica, e avaliação das tecnologias de remediação.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à equipe do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do IPT, ao CNPq, BNDES e DAEE pelo auxílio financeiro para a realização destes estudos.

## BIBLIOGRAFIA

EL BEIT, I. O. D.; WHEELLOCK, J. V.; COTTON, D. E (1981). Factors Affecting Soil Residues of Dieldrin, Endosulfan,  $\gamma$ -HCH, Dimethoate, and Pyrolan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 5, 135 – 160.

BORGES, A.F. (1996). *Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ*. Dissertação de mestrado em engenharia civil, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 182p.

FETTER, C. W. (1999). *Contaminant Hydrogeology*. Prentice Hall, 2nd Ed., 500p.

MANÉO, F. P. (2013). *Caracterização de resíduos de Hexaclorociclohexano (HCH): estudo de caso da Rua Cápuá, SP*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 198p.

PHILLIPS, T. M. *et al.* Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation*, v.16, p.363-392, 2005.

RAIS (2011), *The Risk Assessment Information System*. The University of Tennessee. Página: <http://rais.ornl.gov/>. Consultado em 14/12/2011.

SPARKS, D. L. (2003). *Environmental Soil chemistry*, 352p.

WADASKAR, J.V.; EKHE, J. D. & KALE, S. P. (2006): Adsorption-desorption of HCH and Endosulfan on a Soil. *Environmental Technology*, 27:9, 1011-1017.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). (1991). *Lindane. Environmental Health Criteria 124*. WHO, Geneva. Consultado em 12/12/2011 às 14:03 na página: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc124.htm>

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). (2011). *International Programme on Chemical Safety (INCHEM)*. Página: <http://www.inchem.org/>. Consultado em 13/12/2011.