

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR RADIAÇÃO
IONIZANTE NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA AMETRINA EM
EMBALAGENS DE PEAD DESCARTADAS**

DEBORA CRISTINA DE ANDRADE

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações**

**Orientadora:
Dra. Celina Lopes Duarte**

**SÃO PAULO
2008**

Dedico este trabalho à minha filha, Ana Carolina,
À minha mãe Ivone,
E aos meus avós Beline e Francelina (in memorian).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Santíssima Trindade por renovar minhas forças e por sempre me abençoar.

À minha mãe Ivone e à minha filha Ana Carolina, pelo amor, compreensão e paciência.

À Doutora Celina Lopes Duarte pela orientação, confiança e amizade.

Aos MSc. Manoel Nunes Mori e Hiroshi Oikawa pela ajuda com as análises e pelo conhecimento transmitido.

Ao MSc. Hélio Nagatomy pela atenção e conhecimento transmitido.

À Eng^a Elizabeth Somessari, responsável pelo acelerador de elétrons, pela seriedade e dedicação.

À minha amiga Vanessa Miguel Cardoso pela ajuda e amizade ao longo deste trabalho.

À Sofia e ao Frajola pelo amor e alegria.

Às minhas colegas da E.E. Prof^a Almerinda Rodrigues de Mello, Isabel e Antônio por sempre me auxiliarem com o horário e à Malvina pelas declarações de frequência fornecidas.

Às sras. Veralice e Cida Teodoro da Diretoria de Ensino Leste 5 pelo apoio para a realização deste projeto.

À Fapesp pelo financiamento do projeto de auxílio à pesquisa científica n^o 03/05631-7.

À Secretaria da Educação do Estado de São Paulo pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do ex Superintendente Dr. Cláudio Rodrigues e o atual Dr. Nilson Vieira Dias, pela oportunidade oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA AMETRINA EM EMBALAGENS DE PEAD DESCARTADAS PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR RADIAÇÃO IONIZANTE

DEBORA CRISTINA DE ANDRADE

RESUMO

Este trabalho é parte do projeto cujo objetivo é a descontaminação de embalagens comerciais de polietileno de alta densidade, PEAD, usadas na agricultura. Foi estudado o herbicida ametrina (nome comercial Gesapax 500), por sua ampla aplicação no Brasil principalmente em plantações de cana e milho. A ametrina é comercializada desde 1975 e, dependendo da formulação e do tipo de aplicação, pode permanecer em água e solos por meses e anos. Para avaliar a eficiência do processo de radiação na remoção de contaminação por pesticidas, embalagens PEAD foram irradiadas usando um Acelerador de Elétrons da Radiation Dynamics com energia de 1,5 MeV e 37 kW, no sistema batelada. A ametrina foi analisada por cromatografia gasosa (GC Shimadzu 17 A), após a extração com solução de hexano/diclorometano (1:1 v/v). A curva de calibração foi obtida com um coeficiente de regressão de 0,986 e o desvio padrão relativo foi menor que 10%. A eficiência do processamento por irradiação foi avaliado pela degradação da ametrina e pelo grau de destruição (Gd). O processamento por feixe de elétrons mostrou alta eficiência em degradar moléculas de ametrina em embalagens PEAD quando as amostras foram irradiadas na presença de pequenas quantidades de água.

STUDY OF HERBICIDE AMETRYNE DEGRADATION IN HDPE PACKAGING USING THE ADVANCED OXIDATION PROCESS BY IONIZING RADIATION

DEBORA CRISTINA DE ANDRADE

ABSTRACT

This study is part of the project with the objective to evaluate pesticides degradation for decontamination of commercial polymeric packaging of high-density polyethylene, HDPE, used in agriculture. The herbicide used to this study was the herbicide ametryne (commercial name, Gesapax 500), due to its great use, mainly on field crops and on corn. Ametryne is commercialized since 1975, and, depending on the pesticide formulation and type of application, residues may be detectable in water, soil and on the surfaces for months or years. In order to evaluate the efficiency of radiation processing on removal the pesticides contamination; HDPE packaging were irradiated using Radiation Dynamics Electron Beam Accelerator with 1,5MeV energy and 37kW, in batch system. The samples were irradiated with water, in various absorbed doses. Ametryne was analyzed by gas chromatography (GC Shimadzu 17A), after extraction with hexane/dichloromethane (1:1 v/v) solution. The calibration curve was obtained with a regression coefficient of 0.986, and the relative standard deviation was lower than 10%. The radiation-processing yield was evaluated by the rate of ametryne degradation and by the destruction G-value (Gd). The electron beam irradiation processing, showed high efficiency in destroying ametryne in the HDPE packaging when the samples were irradiated in presence of small quantities of water.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. LEVANTAMENTO DE DADOS SOBRE O USO DE AGROTÓXICOS.....	2
1.1.1 <i>Uso de agrotóxicos no Brasil</i>	3
1.1.2 <i>Ametrina</i>	6
1.1.3 <i>Atrazina</i>	7
1.2 EMBALAGENS DE AGROTÓXICOS.....	9
1.2.1 <i>Tipos de embalagens</i>	10
1.2.2 <i>Destino das embalagens de agrotóxicos</i>	12
1.3 PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR RADIAÇÃO IONIZANTE NA DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS	16
1.3.1 <i>Fontes de Radiação Ionizante</i>	18
1.3.2 <i>Radiólise da água</i>	21
1.3.3 <i>Aplicação da Radiação Ionizante na Degradação de Agrotóxicos</i>	24
1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA AGROTÓXICOS	27
1.5 OBJETIVO	30
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
2.1 AMOSTRAGEM	31
2.2 PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO	33
2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS	35
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
3.1 DECOMPOSIÇÃO DA AMETRINA EM SOLUÇÃO AQUOSA	39
3.2 DECOMPOSIÇÃO DE AMETRINA EM EMBALAGENS CONTAMINADAS	45
3.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR RADIAÇÃO IONIZANTE	48
4. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1. Estimativa do mercado de defensivos agrícolas no período Jan – Agosto – 2007 vs 2008	4
Figura 2. Fórmula estrutural e espectro de massa da ametrina	7
Figura 3. Fórmula estrutural e espectro de massa da atrazina.....	8
Figura 4. Exemplos de materiais obtidos da reciclagem de embalagens de pesticida	11
Figura 5a. Evolução da coleta mensal de embalagens de 2002 a 2005 no Brasil.....	15
Figura 5b. Evolução da coleta mensal de embalagens de 2005 a 2007 no Brasil	15
Figura 6. Comparação entre acelerador de elétrons e o tubo de televisão.....	20
Figura 7. Etapas de separação e acondicionamento de embalagens no Centro de Recolhimento de Embalagens de Piracicaba, SP.	32
Figura 8. Sistema de irradiação das amostras no acelerador de elétrons	35
Figura 9. Amostras de embalagens após a irradiação preparadas para extração da ametrina.....	36
Figura 10. Curva de calibração da ametrina obtida por GC-FID após a extração com diclorometano/hexano 1:1 v/v	40
Figura 11. Curva de degradação da ametrina em diferentes doses (0-30 kGy), para diferentes concentrações em solução aquosa	41
Figura 12. Produtos intermediários da oxidação preliminar da ametrina por radiação ionizante	42

Figura 13. Formação e decomposição da S-Atrazina pela radiação ionizante em várias doses absorvidas e diferentes concentrações de ametrina	43
Figura 14. Concentração de Carbono Total após a irradiação em concentrações diferentes	44
Figura 15. Concentração de Carbono Inorgânico após a irradiação em concentrações diferentes	45
Figura 16. Remoção da ametrina de embalagens e de água em diversas doses absorvidas aplicadas	46
Figura 17. Remoção da ametrina na água após processamento com feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas aplicadas.....	47
Figura 18. Valores de Gd para a ametrina obtidos usando diferentes concentrações e doses absorvidas	49
Figura 19. Valores de Gd para a ametrina obtidos com amostras de água e embalagens em várias doses absorvidas	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vendas de defensivo agrícolas em milhões de dólares de 1989 a 2005	5
Tabela 2. Quantidade (mol.J-1) estimada de espécies reativas geradas em várias doses usando irradiação com elétron de energia de 1,5 MeV.....	23
Tabela 3. Parâmetros de irradiação do Acelerador Industrial de Elétrons para o sistema estático	34

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da produção agrícola sempre foi intensamente afetada pelo aparecimento de formas indesejáveis, tais como insetos e ervas daninhas. Dessa forma, tornou-se necessária a utilização de agrotóxicos e pesticidas de diversas classes.

O consumo elevado de pesticidas ocorre em todos os países do mundo, sendo que mais de 50% da produção mundial é consumida nos Estados Unidos e na Europa Ocidental, regiões que correspondem a cerca de 30% da plantação mundial. Os países em desenvolvimento consomem 20% da produção mundial, apesar de representarem 55% da plantação mundial⁽⁴⁾.

Nos países desenvolvidos, a contaminação ambiental causada pelo uso de pesticidas mobiliza a opinião pública, preocupada em preservar os recursos naturais. Estima-se que apenas 0,1% dos pesticidas utilizados atingem o alvo específico, enquanto que os 99,9% restantes da aplicação têm potencial de transferência para os diferentes compartimentos do ambiente, tais como ar, solo e águas subterrâneas^(8, 30,75).

Outro componente relacionado ao uso de agrotóxicos é a poluição causada pelo descarte inadequado das embalagens podendo levar à contaminação de rios, de águas subterrâneas e do solo. Cerca de 90% das embalagens de agrotóxicos podem ser recicladas como matéria-prima para a fabricação de novos produtos, se corretamente descontaminadas, contribuindo para reduzir os danos ambientais.

A aplicação das radiações ionizantes na decomposição de compostos orgânicos tóxicos é uma alternativa inovadora e que tem se tornado

de grande relevância na solução de problemas de poluição ambiental, cuja solução não é alcançada por tecnologias convencionais.

1.1. Levantamento de dados sobre o uso de agrotóxicos

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do decreto nº 4.074 de 04/01/2002, no seu artigo primeiro, inciso IV, define os termos “agrotóxicos e afins” como “Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”⁽³⁶⁾.

A indústria mundial de agrotóxicos se desenvolveu a partir da Segunda Guerra Mundial graças à descoberta das propriedades inseticidas do DDT, em 1939. A introdução de compostos organossintéticos no Brasil ocorreu em 1943, quando chegaram as primeiras amostras de DDT.

Os agrotóxicos são divididos em diversas classes, dentre as quais se podem citar herbicidas, fungicidas, acaricidas, algicidas, larvicidas e inseticidas, sendo classificados quanto à toxidez, efeitos ecológicos (pássaros, animais aquáticos e outros animais não alvo), comportamento ambiental e comportamento em humanos e animais. Dessa forma, tais produtos recebem registros para uso no país nas respectivas culturas^(9,36).

A indústria química tem desenvolvido novos pesticidas com características físico-químicas que proporcionam modos de ação diferenciados e comportamentos ambientais distintos, com grandes alterações nos perfis toxicológicos⁽⁹⁾.

Suas funções básicas na agricultura incluem a elevação da produção com aumento da produtividade, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho e dos gastos com energia. Porém, o uso indiscriminado e pouco criterioso de agrotóxicos, trouxe e continua trazendo problemas muito sérios para o meio ambiente e para a saúde humana.

1.1.1 Uso de agrotóxicos no Brasil

O Brasil é um país de clima favorável ao desenvolvimento de pragas agrícolas, fazendo grande uso de agrotóxicos. Na safra de 70/71 foram utilizadas 27 mil toneladas de agrotóxicos, passando para 81 mil toneladas na safra de 80, colocando o Brasil entre os maiores consumidores de agrotóxico do mundo. Dados estatísticos da Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) mostram que o uso de pesticidas dobrou de volume na década de 90, sendo que os herbicidas representam cerca de 90% desse aumento⁽⁸⁾.

A utilização de defensivos agrícolas vem crescendo a cada ano. A demanda das principais culturas chegou a 160,1 mil toneladas de defensivos em 2003, o que coloca o Brasil em oitavo lugar no mundo, com um crescimento médio de 11,4% ao ano, em comparação com um aumento de 1% a 2% ao ano nos países desenvolvidos. Em 2007, o Brasil ficou em segundo lugar, atrás apenas dos Estados Unidos⁽⁷²⁾.

As culturas que mais consomem defensivos, pela ordem são a de soja (38,06%), de cana-de-açúcar (11,51%), de algodão (9,09%), de milho (7,82%), de citrus (5,94%), de trigo (3,485), de feijão (3,47%), de batata (2,49%), de arroz (2,45%) e de café (2,42%). As demais culturas representam 13,27% do consumo nacional. Esses dados referem-se ao ano de 2002 ^(8,72).

A categoria de agrotóxico mais utilizada no Brasil são os herbicidas seguidos pelos inseticidas e fungicidas. Os inseticidas acaricidas, conforme suas características químicas são classificados em inseticida organofosforado, inseticida derivado do ácido carbâmico, inseticida organoclorado, piretróides, formamidinas, dinitrofenóis, organitinas e inorgânicos. Na Figura 1 é apresentado um gráfico com a estimativa do mercado de no período de janeiro a agosto de 2007 e o período correspondente de 2008 para os diferentes defensivos agrícolas. Houve um aumento de 36% no consumo de defensivos, sendo que os herbicidas apresentaram o maior crescimento ⁽⁷²⁾.

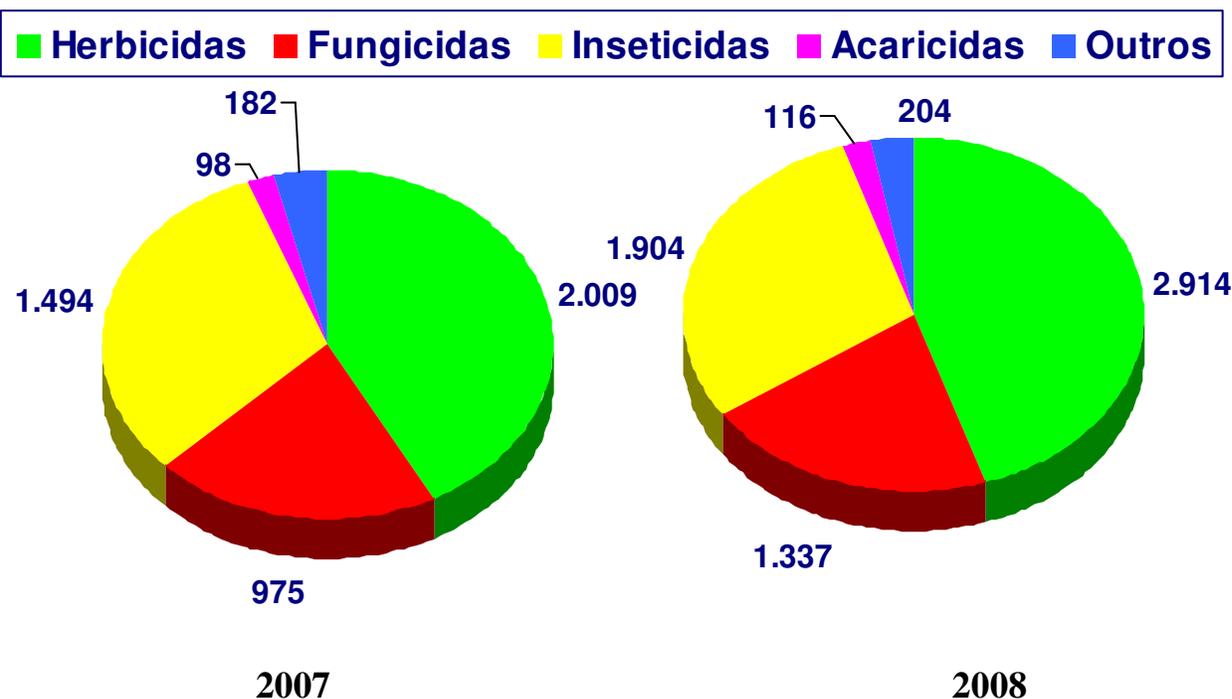


FIGURA 1. Estimativa do mercado de defensivos agrícolas no período Jan- Agosto de 2007 e de 2008 (Milhões R\$)⁽⁷²⁾.

Na Tabela 1 é apresentado o volume de venda de defensivos agrícolas em milhões de dólares no Brasil no período de 1989 a 2005.

Tabela 1. Vendas de defensivos agrícolas em milhões de dólares de 1989 a 2005⁽⁴⁴⁾.

Ano	Acaricidas	Inseticidas	Fungicidas	Herbicidas	Outros	Total
1989	91	235	147	508	Nd	981
1990	93	273	171	547	Nd	1084
1991	56	231	147	534	20	988
1992	64	195	145	516	28	947
1993	74	196	166	588	25	1050
1994	91	300	211	776	26	1404
1995	100	339	227	835	35	1536
1996	92	376	276	1005	43	1793
1997	87	465	356	1215	58	2181
1998	106	582	436	1369	66	2558
1999	79	596	422	1176	56	2329
2000	66	690	380	1301	64	2500
2001	66	631	363	1143	85	2287
2002	72	468	360	988	64	1952
2003	80	725	714	1524	94	3136
2004	78	1067	1388	1831	131	4495
2005	83	1181	1090	1736	155	4244

Nd=Não determinado

1.1.2 Ametrina

A ametrina é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas; é empregada em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, algodão, banana, café, cana-de-açúcar, citrus, mandioca, milho e uva, atuando como um inibidor de fotossíntese ^(3,8,46). Em virtude de sua ampla atuação em diferentes espécies de ervas daninhas é um dos herbicidas mais utilizados.

A ametrina apresenta um deslocamento pequeno para regiões vizinhas à região de aplicação e possui uma persistência média no ambiente, podendo persistir por até seis meses no solo ^(26,65,71), sendo degradada por microrganismos e por fotólise ⁽²⁴⁾. Ao ser aplicada com vinhaça apresenta efeito residual prolongado ⁽¹⁶⁾. Sendo razoavelmente estável, ela apresenta uma meia-vida de 20 a 100 dias, é muito móvel no ambiente e ainda altamente persistente em água e solo. Seus resíduos e metabólitos têm sido encontrados em água subterrânea, mesmo após longos períodos de sua aplicação.

Trata-se de um herbicida ionizável, com caráter alcalino (pKa = 4,1), com solubilidade em água de 200 mg.L⁻¹ a 25°C, pressão de vapor de 3,7 x 10⁻⁴ Pa^(57,70).

Na Figura 2 encontra-se a fórmula estrutural da ametrina^(3,8,51,63).

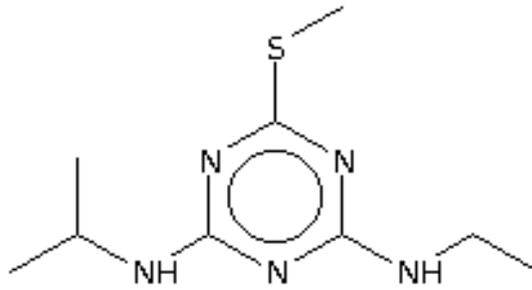


FIGURA 2. Fórmula estrutural e espectro de massa da ametrina^(3,8,51,63).

Segundo a IUPAC a ametrina possui nomenclatura N-2-etil-N-4-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

1.1.3 Atrazina

A atrazina é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas, é empregada em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo. Apresenta um deslocamento pequeno para regiões vizinhas à região de aplicação. Possui persistência média no ambiente, sendo degradada pela ação dos microorganismos do solo^(3,72).

Por seu uso intenso, baixa reatividade e solubilidade, a atrazina é comumente detectada no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólitos podem ser encontrados nesses locais após longo tempo de aplicação, pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias. Seus resíduos também são encontrados em frutas e vegetais.

As triazinas pertencem ao grupo C1 (inibidores de fotossíntese no fotossistema II). Atuam na membrana do cloroplasto em que ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente no transporte de elétrons e também ocorre a interferência em outros processos enzimáticos. As plantas que recebem aplicações desse herbicida apresentam clorose foliar e tem o seu crescimento inibido ^(8,46). A atrazina apresenta ação cancerígena e mutagênica.

Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 3 ^(7,22).

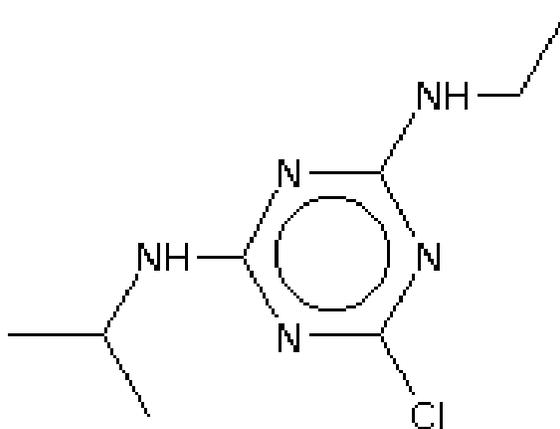


FIGURA 3. Fórmula estrutural e espectro de massa da atrazina ^(7,21).

Segundo a IUPAC a atrazina possui nomenclatura 6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

1.2 Embalagens de agrotóxicos

Outro problema relacionado à utilização de defensivos agrícolas é a descontaminação e o destino final dado às suas embalagens. No início da década de 90, a Associação Nacional de Defesa Vegetal (ANDEF) iniciou um programa de busca de solução mais efetiva para o descarte das embalagens de agrotóxicos.

Em 1992, uma parceria foi firmada entre a ANDEF, a Secretaria da Agricultura, a Associação dos Engenheiros Agrônomos do Estado de São Paulo (AEASP) e a Cooperativa dos Plantadores de Cana da Zona de Guariba (Coplana). Esta parceria tinha o objetivo de estudar o fluxo das embalagens vazias de agrotóxicos e implantar a primeira unidade piloto de recebimento destas embalagens, que entrou em atividade em 1994.

No ano de 1997, com mais parceiros, foi prevista a criação de uma entidade. Neste mesmo ano, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) publica a NBR 13.968/1997, norma que regulamenta a lavagem de embalagens vazias de defensivos agrícolas. Com esse procedimento, as embalagens passam a ser consideradas dejeito comum ao invés de resíduo perigoso, possibilitando sua reciclagem.

Em 2001 concluiu-se que seria necessária a criação de uma entidade capaz de coordenar a destinação final das embalagens vazias. Assim, em 14 de dezembro de 2001 foi criado o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias, INPEV, que iniciou suas atividades em janeiro de 2002, com o objetivo de implantar um sistema ágil e eficiente de processamento de embalagens vazias de defensivos agrícolas. A meta do INPEV e de seus parceiros que são os órgãos públicos, agricultores, revendedores, entidades e empresas privadas, cooperativas, ONGs, associações de classe, patronais e de

trabalhadores, é oferecer apoio logístico a essa ação de âmbito nacional, fazendo com que todos os elos envolvidos na cadeia do agronegócio contribuam de maneira efetiva, para a sustentabilidade ambiental ⁽⁴⁾.

Atualmente, são 376 unidades de recebimento, que envolvem mais de 2000 distribuidores e cooperativas que comercializam produtos fitossanitários no país ⁽⁴⁴⁾.

1.2.1 Tipos de embalagens

Os principais tipos de embalagens de agrotóxicos 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, COEX, é revestido internamente por uma membrana de um copolímero de etileno e álcool vinílico, EVOH, cuja finalidade é formar uma barreira impermeável ao CO₂, O₂ e aos solventes ^(44,72).

Os plásticos são um bom exemplo de resíduos que podem ser reciclados, pois possuem um elevado valor agregado e podem ser transformados, reusados e inseridos no processo produtivo. É uma atividade lucrativa e ambientalmente correta, podem ser processado várias vezes e atualmente existem mais de 15 materiais produzidos através da reciclagem destas embalagens, como conduíte, cordas, embalagem para óleo lubrificante, tampas, madeira plástica, barricas de papelão, entre outros. As embalagens rígidas que podem ser recicladas são as de polietileno de alta densidade, PEAD, utilizadas na fabricação de conduítes plásticos para instalações elétricas e as embalagens do tipo COEX, que são embalagens de dupla

camada impermeabilizante, utilizadas para fabricação de barricas plásticas para incineração de resíduos industriais (Fig.4) ^(44,72).



FIGURA 4. Exemplos de materiais obtidos da reciclagem de embalagens de agrotóxicos ⁽⁴⁴⁾.

A Lei N^o 7802⁽¹⁴⁾ de 11 de Julho de 1989, Artigo 6^o, estabelece que todas as embalagens de agrotóxicos deverão atender aos seguintes requisitos:

- devem ser projetadas e fabricadas de forma a impedir qualquer vazamento, evaporação, perda ou alteração de seu conteúdo;
- os materiais de que forem feitas devem ser insuscetíveis ao ataque do conteúdo ou de formar com ele combinações nocivas ou perigosas;
- devem ser suficientemente resistentes em todas as suas partes, de forma a não sofrer enfraquecimento e a responder adequadamente às exigências de sua normal conservação.

Quanto ao tipo de formulação as embalagens foram divididas em ⁽⁸⁾:

- Embalagens laváveis - são as embalagens rígidas de plástico, metal ou vidro que acondicionam formulações líquidas de agrotóxicos para serem diluídas em água;

- Embalagens não laváveis - são as embalagens flexíveis de saquinhos plásticos, de papel, metalizadas ou mistas e embalagens rígidas que não utilizam água como veículo de pulverização. São as embalagens para tratamento de sementes e as formulações oleosas.

Embalagens do tipo COEX

O plástico é o melhor produto que atende a todas as exigências estabelecidas pela Lei 7802⁽¹⁵⁾ porque é um material inerte, resistente, de fácil manuseio e baixo peso facilitando o transporte quando comparado a outros materiais.

Os inseticidas contêm em suas formulações alguns solventes orgânicos e os plásticos comuns, polietileno, nylon, são permeáveis a essas substâncias. O copolímero de etileno e álcool vinílico, EVOH, é um plástico transformável e com barreiras contra aromas, óleos e solventes.

O polietileno coextrudado, COEX, é um plástico extrudado em camadas sobrepostas de polietileno e uma camada de EVOH, PE/EVOH, desta forma estas embalagens são as mais resistentes à perda por volatilização dos agrotóxicos e conseqüentemente à contaminação.

1.2.2 Destino das embalagens de agrotóxicos

As embalagens de agrotóxicos podem ser recicladas quando submetidas ao processo de tríplice lavagem ou ao processo de lavagem sob

pressão. Quando não é submetida ao processo de lavagem, a embalagem é incinerada.

A reciclagem de embalagens de agrotóxicos apresenta um aspecto positivo e foi implantada com o objetivo de eliminar o impacto ambiental causado por resíduos sólidos. As embalagens, após uso do produto e a lavagem, são devolvidas aos fornecedores e estes as encaminham para locais de coleta.

Os agricultores devem efetuar a devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos comerciais em que foi efetuada a compra e antes de serem devolvidas, devem ser submetidas ao processo de tríplice lavagem. Os comerciantes devem 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.

A tríplice lavagem é feita no local de uso e 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 13.968/1997. 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. Cerca de 90% das embalagens recolhidas pelo INPEV podem ser recicladas, desde que estejam corretamente lavadas, entretanto o volume de embalagens devolvidas contaminadas é grande sendo necessário encaminhá-las para incineração.

As etapas da tríplice lavagem são:

- 1- Esvaziar totalmente o conteúdo da embalagem no tanque do pulverizador.

- 2- Adicionar água limpa à embalagem até $\frac{1}{4}$ do seu volume.
- 3- Tampar bem a embalagem e agitar por 30 segundos.
- 4- Despejar a água da lavagem no tanque do pulverizador para ser aplicado na lavoura
- 5- Repetir a operação três vezes.
- 6- Inutilizar a embalagem plástica ou metálica, perfurando o fundo.
- 7- Armazenar em local apropriado até o momento da devolução⁽⁴⁴⁾.

O processo de lavagem sob pressão apresenta a mesma finalidade da trílice lavagem. Porém é realizada uma única vez.

As etapas da lavagem sob pressão são⁽⁴⁴⁾:

- 1- Após o esvaziamento, encaixar a embalagem no local apropriado do funil instalado no pulverizador.
- 2- Acionar o mecanismo para liberar o jato de água limpa.
- 3- Direcionar o jato de água para todas as paredes internas da embalagem por 30 segundos.
- 4- A água da lavagem deve ser transferida para o interior do tanque do pulverizador.
- 5- Inutilizar a embalagem plástica ou metálica, perfurando o fundo.
- 6- Armazenar em local apropriado até o momento da devolução.

Segundo o INPEV⁽⁴⁴⁾, o recolhimento de embalagens vazias de defensivos agrícolas atingiu a marca de 13.710 toneladas de embalagens entre os meses de janeiro e novembro de 2004, índice 91,9% superior ao devolvido no mesmo período de 2003 (7.144 ton). Os Estados que devolveram o maior volume foram Paraná, Mato Grosso e São Paulo, representando 60,6% do total recolhido no Brasil.

A evolução no recolhimento dos Estados entre os meses de janeiro e novembro de 2004 foi expressiva. Em Santa Catarina o índice de recolhimento aumentou 266,6% (de 100 para 366,5 toneladas), em Minas Gerais foi devolvido 250,5% a mais de embalagens em relação a 2003 (de 354,9 para 1.244 toneladas), em Mato Grosso foi 98,2% a mais de embalagens (passou de 1.434 para 2.842 toneladas), em São Paulo os índices de recolhimento aumentaram em 93,7% (de 1.189 para 2.304 toneladas) e o Paraná aumentou o volume devolvido em 64,5% (passou de 1.922 para 3.161 toneladas). Nas Figuras 5a e 5b é apresentada a evolução do recolhimento de embalagens no Brasil desde a criação do INPEV até 2007 ⁽⁴⁴⁾.

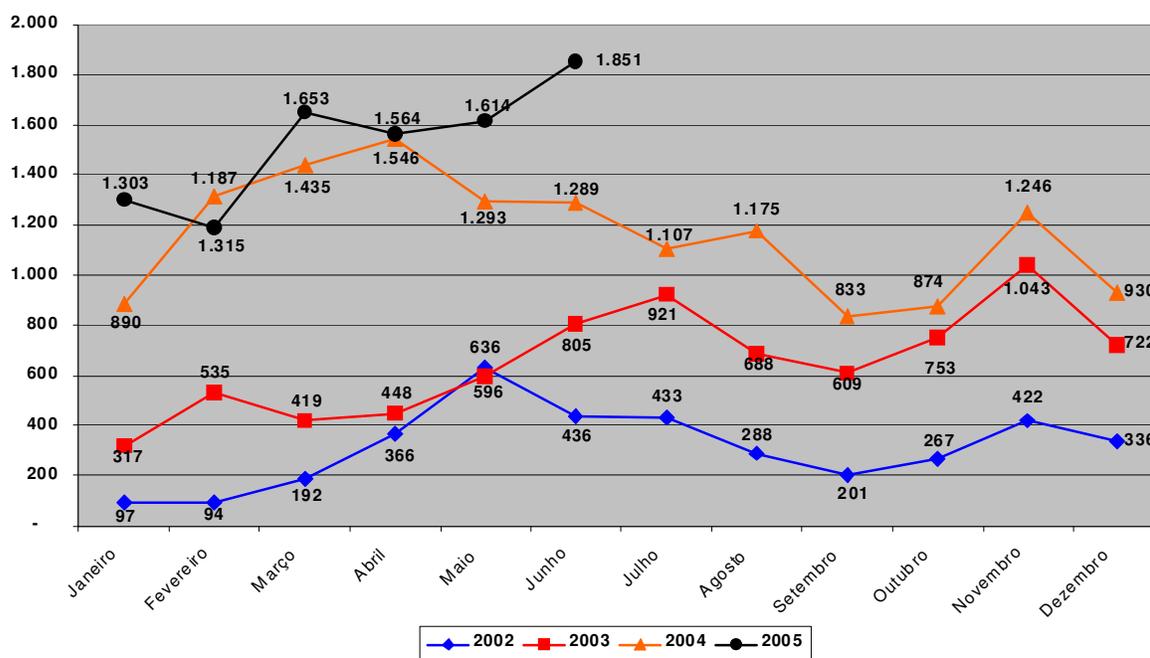


FIGURA 5a. Evolução da coleta mensal do INPEV em Toneladas de embalagens de 2002 a 2005 no Brasil⁽⁴⁴⁾.



FIGURA 5b. Evolução da coleta mensal do INPEV em toleladas de embalagens de 2005 a 2007 no Brasil⁽⁴⁴⁾.

A incineração é um processo bastante usado nas grandes metrópoles com o objetivo de destruir resíduos sólidos e líquidos industriais e hospitalares, mas apresenta limitações de ordem econômica e deve ser preferencialmente adotada para as embalagens contaminadas que não apresentam um destino alternativo menos oneroso. A queima de embalagens adequadamente só pode ser realizada com autorização dos órgãos ambientais competentes e com a recomendação do fabricante do produto, quando não houver alternativa disponível de menor impacto ambiental^(8,44).

Dentre os materiais utilizados na confecção de embalagens de pesticidas, o plástico apresenta as maiores limitações, pois a temperatura necessária para fusão é baixa (aproximadamente 150 a 170°C), insuficiente para desativar as moléculas dos princípios ativos e dos componentes da formulação que são adsorvidos pelas paredes da embalagem⁽⁵⁾.

1.3 Processo de oxidação avançada por radiação ionizante na degradação de agrotóxicos

O processo de oxidação química de compostos orgânicos tóxicos em moléculas mais simples é muito promissor para recuperação do meio ambiente. O caminho mais eficiente para a oxidação é por ataque dos compostos com radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e existem vários processos para gerar estes radicais em água, que são conhecidos como Processos de Oxidação Avançada, POA e utilizam o ozônio, o peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta (UV) e a radiação ionizante. A irradiação da água é um método muito eficiente de geração desses radicais e, portanto de oxidação e destruição das moléculas de compostos orgânicos^(5,31,32,33,35,38,42,59).

O emprego da tecnologia nuclear na destruição de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas residuárias, remediação de solos e efluentes industriais têm sido objeto de estudo de vários autores no Brasil e no mundo^(25,32,63).

Estudos da degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Tratamento de Poluentes Orgânicos, LAPPO, no IPEN, em amostras de efluentes coletados diretamente de um complexo industrial formado por indústrias químicas e farmacêuticas, efluentes provenientes de Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP e efluentes provenientes da produção de petróleo^(27,28,42).

A tecnologia nuclear também tem sido utilizada na avaliação do comportamento de pesticidas no ambiente e em organismos vivos, assim como

na sua decomposição e remoção de amostras ambientais e de alimentos^{((2,6,10,17,24,27,43,46,51,54,56)}.

A radiação ionizante pode produzir íons, radicais e elétrons livres na matéria que sofreu a interação. A ionização se deve ao fato das radiações possuírem energia alta o suficiente para quebrar ligações químicas ou expulsar elétrons dos átomos após colisões^(37,64).

Os processos de oxidação avançada são processos em que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é gerado em água. Estes processos (POA) podem utilizar o ozônio, o peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta (UV) e a radiação ionizante. Nos processos envolvendo ozônio há grandes problemas na dissolução deste em soluções, devido ao fato do ozônio ser pouco solúvel em água, instável em água e em soluções aquosas. Dessa forma, os processos que envolvem ozônio são limitados pela transferência de massa gás-líquido, entretanto nos processos envolvendo peróxido de hidrogênio não há problemas de transferência de massa, uma vez que este é bastante solúvel em água^(2,52).

Todas as formas de radiação ionizante interagem com a matéria transferindo sua energia para átomos e moléculas presentes. Na primeira fase de interação ocorre um efeito físico, que consiste na ionização e excitação dos átomos, resultante na troca de energia entre a radiação e a matéria. Este efeito se processa num intervalo de tempo muito curto da ordem de 10^{-13}s a 10^{-12}s . Na segunda fase de interação ocorrem os efeitos químicos, ou seja, ruptura de ligações nas moléculas e formação de radicais livres. Esta ação química processa-se num intervalo de tempo estimado em 10^{-9}s ⁽⁴⁹⁾.

Os efeitos químicos de interação da radiação com a matéria podem dar-se por dois mecanismos que são o direto e o indireto. No direto, a radiação interage diretamente nas moléculas em questão e no indireto, a radiação

interage com a molécula de água, gerando espécies químicas muito reativas e difusíveis e que vão interagir no material estudado.

A radiólise da água é o mecanismo mais importante no processo de irradiação de materiais em solução aquosa. Os íons carregados positivamente, os elétrons e as espécies excitadas são os precursores das alterações químicas observadas no material irradiado ^(30,32,35,49).

1.3.1 Fontes de Radiação Ionizante

No processo avançado de oxidação utilizando radiação ionizante empregam-se, basicamente, dois tipos de irradiadores: aqueles que utilizam radioisótopos artificiais emissores gama, como cobalto-60 e célio-137 e os aceleradores de elétrons ^(30,32,41,45,63).

As fontes gama requerem blindagens especiais de concreto com paredes espessas e são usadas principalmente na esterilização de produtos médicos e irradiação de alimentos, onde a penetração maior da radiação é uma vantagem ^(30,73).

Os aceleradores de elétrons são geralmente preferidos como fonte de radiação para aplicações ambientais. Suas vantagens são: taxa de dose alta, rendimento maior de energia, licenciamento similar às máquinas de Raios-X e o sistema liga-desliga que cessa a emissão da radiação ionizante. As desvantagens são: a penetração baixa dos elétrons e a necessidade de operadores especializados ^(30,63).

Um acelerador de partículas pode ser definido como um equipamento que transfere energia a partículas carregadas por um processo físico que emprega uma combinação de campos elétricos e magnéticos, gerando íons de

alta velocidade e alta energia cinética. Por outro lado quando se estabelece um potencial de alta voltagem entre catodo e anodo no vácuo, no cátodo por efeito termelétrico, ocorre a emissão de raios catódicos que são feixe de elétrons. Estas partículas são aceleradas, seguindo o mesmo princípio do tubo de televisão; a diferença fundamental é que este último utiliza cerca de 25.000 volts de energia enquanto que o acelerador utiliza da ordem de milhões de volts (Figura 6) ^(13,69).

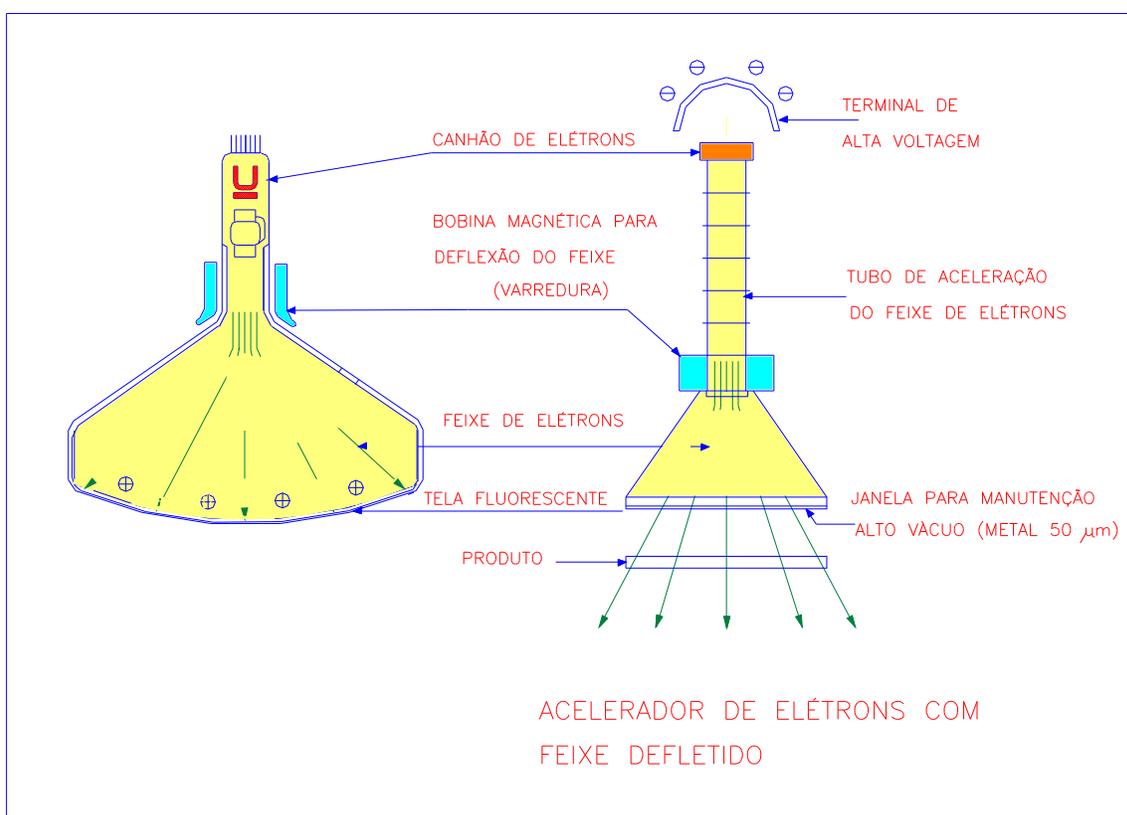


Figura 6 - Comparação entre acelerador de elétrons e o tubo de televisão⁽⁶⁹⁾.

Os aceleradores lineares industriais possuem um sistema de varredura onde se processa a deflexão oscilante do feixe de elétrons, deflexão esta provocada por um campo eletromagnético que oscila em torno de 100 ciclos por segundo. O sistema de varredura logo após o tubo de aceleração opera em

condições de alto vácuo. Sua extremidade está fechada hermeticamente por uma janela fina, de alta resistência mecânica e térmica, que produz um mínimo de atenuação na intensidade do feixe incidente, geralmente, esta janela é de titânio ⁽¹³⁾.

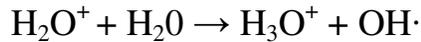
O campo de aplicação dos aceleradores está delimitado tecnicamente por dois parâmetros: voltagem de aceleração dos elétrons e corrente na saída. A voltagem determina a energia cinética dos elétrons e, portanto, a penetração dos elétrons no material irradiado. O alcance máximo dos elétrons é diretamente proporcional à sua energia e inversamente proporcional à densidade do absorvente. A corrente de saída é proporcional à quantidade de elétrons que incide no material a ser irradiado e está diretamente relacionada com a dose. O produto da voltagem de aceleração pela corrente do feixe eletrônico define a potência do acelerador ⁽¹³⁾.

Aceleradores de energia intermediária de 0,5 MeV a 5,0 MeV e potência do feixe de 300 kW a 350 kW são utilizados em muitas áreas de processamento por radiação como reticulação de polímeros, vulcanização de elastômeros e cura de tintas e vernizes. Aceleradores de alta energia, de 5MeV a 10 MeV e potência do feixe acima de 100 kW, são usados na esterilização de produtos médicos-cirúrgicos e no processamento de alimentos ⁽⁶²⁾.

O acelerador de elétrons é uma alternativa em aplicações ambientais, porque funciona a base de eletricidade e, de acordo com a finalidade, máquinas de pequeno porte podem ser construídas, facilitando o manuseio e o transporte para uso em diferentes locais podendo ser usado em associação com outras técnicas. A distribuição não homogênea da dose na camada irradiada tem sido resolvida com o desenvolvimento de sistemas de irradiação adequados ^(34,62,76).

1.3.2 Radiólise da água

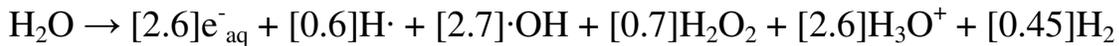
A exposição da água à radiação produz moléculas ionizadas, excitadas e elétrons livres. As moléculas ionizadas reagem rapidamente (10^{-14} a 10^{-19} s) para formar radicais hidroxila:



Enquanto os elétrons tornam-se hidratados:

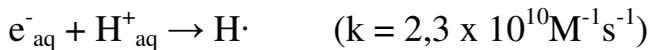


Vários compostos intermediários e produtos moleculares são formados como consequência da interação entre a radiação ionizante e a água. Os principais transientes e produtos moleculares são formados nas seguintes proporções^(14,21,30):



Os números em colchetes referem-se ao valor de G, valores estes que dependem do pH da solução aquosa:

- em meio ácido o e^-_{aq} é convertido em átomo de hidrogênio



- em meio básico os átomos de hidrogênio são transformados em e^-_{aq}

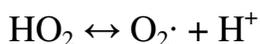
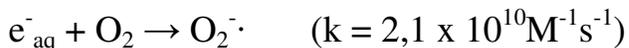
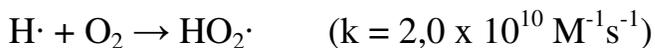


e os radicais $\text{OH}\cdot$ se dissociam



*k = taxa de reação

- Na presença de ar, ambos radicais $\text{H}\cdot$ e e^-_{aq} , são capturados pelo oxigênio, levando à formação de radicais peróxido

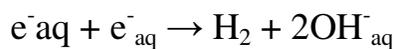
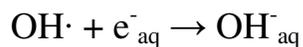
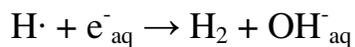


A quantidade estimada de espécies reativas geradas em várias doses usando irradiação com elétron de energia 1,5 MeV é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2. Quantidade ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) estimada de espécies reativas geradas em várias doses usando irradiação com elétron de energia de 1,5 MeV ^(35,73).

Dose (kGy)	e^-_{aq}	$\text{H}\cdot$	$\text{OH}\cdot$	H_2O_2
0,1	0,27	0,06	0,28	0,07
0,5	1,40	0,30	1,40	0,40
1,0	2,70	0,60	2,80	0,70

Os radicais formados pela ação da radiação ionizante na molécula de água reagem entre si e essas reações são chamadas reações primárias. As principais são:





Estes radicais interagem com compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os produtos resultantes destas reações dependerão dos compostos presentes na solução ^(23,39).

A radiólise dos compostos orgânicos pode se dar pela interação direta da radiação ionizante na molécula ou pela interação indireta com os produtos da radiólise da água. A ação indireta da radiação é insignificante, mesmo em casos de concentrações elevadas do composto orgânico. Na radiólise indireta a molécula do composto orgânico reage com os radicais e_{aq}^{-} , $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e o produto molecular H_2O_2 , e a dose necessária para a degradação de um composto orgânico específico vai depender de sua reatividade com estes radicais e com o produto molecular H_2O_2 ⁽³⁰⁾.

1.3.3 Aplicação da Radiação Ionizante na Degradação de Agrotóxicos

Javaroni e colaboradores ⁽⁴⁵⁾ determinaram a taxa de degradação do lindano, isomero tóxico do benzeno hexaclorado, BHC, persistente no ambiente e inerte aos ataques de ácidos e bases, quando submetido a uma dose de radiação gama. Segundo os dados obtidos por cromatografia o lindano, não obstante, pertencer a classe dos inseticidas mais persistentes não resiste aos efeitos da radiação gama. Concluem os autores que a radiação ionizante poderá ser utilizada como um meio de descontaminação ambiental.

Youngke e colaboradores ⁽⁷⁷⁾ propuseram um estudo sobre a degradação radiolítica do benzeno hexaclorado, BHC, em uma solução

alcalina de etanol. A degradação é efetivada por uma perda de cloro da molécula, este fato foi confirmada por análise dos produtos de degradação por cromatografia gasosa combinada com espectrômetro de massa, CG/MS. Benzeno pentaclorado foi o principal produto de degradação detectado. Por esse estudo os autores sugeriram que para solos contaminados quando misturados com etanol e posteriormente irradiados com raios gama o benzeno hexaclorado pode ser transferido para a solução e ser parcialmente degradado.

Landgraf e colaboradores⁽⁵⁰⁾ determinaram os efeitos de diferentes taxas de doses e de doses totais de radiação gama na degradação do paration utilizando o inseticida radiomarcado com C-14 e na concentração de 10 mg/l. Com uma taxa de dose de 3,41 kGy/h e dose de 0,75 kGy todos os fragmentos marcados com C-14 da molécula foram recuperados ou permaneceram na solução irradiada. Nestas condições não houve formação de produtos voláteis. Para uma dose fixa e aumentando gradativamente a taxa de dose a formação de produtos hidrossolúveis também aumenta. As análises efetuadas por GC/MS indicaram a formação de paraoxon, amino-paration e p-nitrofenol. Com uma dose de 1 kGy 98% do inseticida foi degradado. Analogamente ao paration, 90% do paraoxon que é mais tóxico também foram degradados.

Luchini e colaboradores⁽⁵⁵⁾ irradiaram o paration diluído em metanol. Com uma dose de 30 kGy 99% do inseticida foi degradado e os produtos foram idênticos aos produtos de degradação em meio aquoso identificados por Landgraf e colaboradores⁽⁵⁰⁾.

Vel Leitner e colaboradores⁽⁷⁴⁾ estudaram a degradação da atrazina em água contendo substâncias húmicas por meio de radiação gama borbulhando nitrogênio, oxigênio, N₂O e uma mistura gasosa de N₂O/O₂. Existe uma diferença predominante na formação de radicais quando se

borbulha tipos diferentes de gases. Borbulhando nitrogênio há predominância na formação de elétron aquoso, borbulhando a mistura gasosa de N_2O/O_2 há predominância de formação de radicais hidroxila. A degradação da atrazina é realizada pela ação do radical hidroxila e pelo elétron solvatado. A degradação foi mais eficiente borbulhando nitrogênio. Para o tratamento de águas naturais borbulhar nitrogênio não é a melhor solução. Águas naturais contêm nitrato que capturam elétrons diminuindo a eficiência do sistema de irradiação.

Angelini e colaboradores ⁽⁶⁾ estudaram a degradação radiolítica da atrazina com uma concentração próxima a encontrada no ambiente. Em solução a degradação é causada pela ruptura da ligação carbono-cloro e o halogênio é substituído por um radical hidroxila estabilizando a estrutura aromática. A atrazina foi completamente degradada com uma dose de 0,1 kGy, porém, alguns produtos da radiólise resistiram a dose de 50 kGy.

Abdel e colaboradores ⁽¹⁾ investigaram a degradação de dois inseticidas, pertencentes a dois grupos químicos, em solução aquosa por radiação gama e acelerador de elétrons. O lannate pertence ao grupo tiuréia e o fenvalerato ao grupo fenilacetato. A degradação do lannate foi maior do que a degradação do fenvalerato nos dois sistemas de irradiação. Essa diferença de comportamento é explicada pela diferença das estruturas químicas dos inseticidas. O lannate é um composto alifático e o fenvalerato possui três anéis aromáticos. Compostos alifáticos são mais sensíveis a radiação e o benzeno mais resistente, porém, a taxa de degradação no acelerador foi maior do que no irradiador gama para os dois compostos.

O ácido 2,4-D, ácido 2,4-diclorofenol acético é um herbicida utilizado no controle de uma grande variedade de ervas daninhas. Tem alta solubilidade em água e após aplicação atinge as águas dos lençóis

subterrâneos pela ação das águas da chuva e irrigação. Zona e Solar^(78,79) estudaram a degradação do ácido 2,4-D e a influência da concentração de oxigênio na mineralização dos produtos intermediários com radiação gama, com uma dose de 4 kGy ocorreu a degradação total de 100 mg/L do herbicida. Os produtos intermediários encontrados foram os ácidos 2-cloro-4-hidroxi e 4-cloro-2-hidroxi fenoxiacético. Injetando-se oxigênio na solução durante irradiação os produtos intermediários são degradados, com a mesma dose necessária para a degradação do ácido 2,4-D, formando ácido acético como principal produto.

1.4 Técnicas analíticas para agrotóxicos

As técnicas analíticas mais adequadas para análise dos pesticidas são a cromatográficas, sendo a cromatografia gasosa, CG, a mais freqüentemente usada. Colunas capilares com alto desempenho contendo fases estacionárias não-polar ou semi-polar, principalmente com base de polisiloxano, são as mais usadas. Atualmente a CG associada com espectrometria de massa (CGMS) ou com tandem MS (CG/MS-MS) é freqüentemente empregada para análise de misturas de pesticidas. No caso de confirmação de pesticidas específicos, são utilizados os detectores de captura de elétrons (DCE), nitrogênio-fósforo (DNF) e ionização de chama (DIC)^(5,11,18,20,48,53,58,60,61,68).

No caso de amostras aquosas, a determinação de pesticidas usualmente é precedida por etapas de extração e pré-concentração antes de se efetuar a quantificação. Dentre as técnicas de extração mais empregadas

podem ser destacadas a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE).

Na extração do tipo líquido-líquido ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição, K_D , entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases, pela formação de par-iônico com soluto ionizáveis, pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros, para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa⁽⁶⁷⁾.

A LLE é considerada uma técnica clássica de preparação de amostra e tem sido ainda utilizada em análises de diversos tipos de substâncias, pois extratos bastante limpos podem ser obtidos com alta seletividade para alguns analitos. A LLE apresenta as vantagens de ser simples e possuir um grande número de solventes puros disponíveis comercialmente, os quais fornecem amplas faixas de solubilidade e seletividade. Entretanto, esta técnica possui uma série de desvantagens, tais como: as amostras com alta afinidade pela água são parcialmente extraídas pelo solvente orgânico, resultando em perdas do analito; impurezas do solvente são concentradas junto com a amostra, implicando no uso de solventes ultrapuros; pode ocorrer a formação de emulsões, o que implica em grande consumo de tempo; volumes relativamente grandes de amostras e de solventes são requeridos, gerando problemas de descartes; alguns solventes orgânicos são tóxicos; o processo é suscetível a erros e, relativamente, de difícil automação⁽⁶⁷⁾.

Um solvente muito utilizado é o diclorometano, pois a extração com este solvente é considerada clássica para a análise de resíduos de pesticidas em

água, devido a sua capacidade em extrair compostos com uma larga faixa de polaridade e a facilidade de evaporação do solvente ⁽⁶⁷⁾.

Embora a LLE seja considerada uma técnica bastante desvantajosa, alguns estudos usando microextração líquido-líquido (LLME) mostraram ser alternativas viáveis para análise de compostos orgânicos em água ⁽⁶⁷⁾.

O princípio desta técnica consiste na extração de um volume grande de amostra com um volume pequeno de solvente e pode ser aplicado em análise por cromatografia gasosa (GC) sem a etapa de pré-concentração ⁽⁶⁷⁾.

Além dos procedimentos de extração citados, outra técnica em ascensão é a microextração em fase sólida (SPME). Esta consiste em duas etapas básicas; a adsorção e a desorção dos compostos em uma fibra de sílica fundida recoberta com material polimérico ⁽⁴⁷⁾.

A SPME consiste em um fio de fibra de sílica fundida recoberto com uma camada polimérica adaptada a um suporte similar a uma seringa. Nessa camada polimérica ocorre o fenômeno de adsorção e/ou absorção dos analitos presentes nas amostras que podem ser de diferentes matrizes (aquosas ou gasosas) ⁽⁴⁷⁾.

Na etapa de adsorção a fibra é exposta diretamente na amostra líquida ou gasosa. A amostra é armazenada em um frasco com tampa contendo um septo de silicone/PTFE, então o dispositivo da SPME é introduzido furando o septo. A fibra é exposta na amostra empurrando-se o êmbolo para baixo e “travando-o” na metade da guia em “Z”. Após o tempo de extração a fibra é retraída puxando o êmbolo para cima nesse suporte, como forma de proteção até que seja exposta novamente na etapa de desorção. A desorção ocorre no próprio injetor do cromatógrafo a gás (ou no injetor de um HPLC) ⁽⁴⁷⁾.

A SPME difere das outras técnicas de extração para amostras aquosas pelo menor tempo de análise e pela não utilização de solventes, minimizando a geração de descartes e a exposição ocupacional. Em relação às outras, é uma técnica simples, rápida e de fácil manuseio, além da vantagem da utilização de pequena quantidade de amostra, podendo ser aplicada a diversas áreas, tais como farmacêutica, ambiental, alimentícia, aromas, forense e toxicológica. Entretanto, embora seja uma técnica versátil, as condições de extração devem ser otimizadas para cada tipo de amostra. Neste caso, os principais parâmetros a serem avaliados são modo de extração (“headspace” ou imersão direta na amostra líquida), tipo de fibra, pH, velocidade de agitação, concentração iônica, temperatura e volume da amostra⁽⁴⁷⁾.

1.5 Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste no estudo da degradação de ametrina presente em embalagens de PEAD descartadas, utilizando a radiação ionizante proveniente de um acelerador de elétrons. Para atingir este objetivo é necessário concluir algumas etapas, como:

- Adequação de técnica analítica adequada para ametrina;
- Estudar a degradação de ametrina por radiação ionizante e a formação de subprodutos em solução aquosa;
- Avaliar a eficiência do sistema de irradiação de embalagens, adequando as embalagens ao sistema de irradiação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Em função do volume utilizado na agricultura, optou-se por estudar o herbicida ametrina. Este trabalho foi realizado em duas etapas, na primeira etapa foram realizados estudos com a ametrina em solução aquosa, como os ensaios de solubilidade, a padronização da técnica analítica, as curvas de degradação com estabelecimento de doses de irradiação e análise de carbono orgânico total e de carbono inorgânico, na fonte gama e na segunda etapa estudou-se a degradação da ametrina em embalagens de PEAD.

2.1 Amostragem

As amostras de embalagens de PEAD de ametrina não lavadas foram obtidas no Centro de Recolhimento de Embalagens de Piracicaba, situado na Rodovia do Açúcar, Km 157, Piracicaba, SP e mantido pela Cooperativa dos Plantadores de Cana do Estado de São Paulo, COPLACANA. A foto apresentada na Figura 7 pode dar uma idéia do volume e de como é feito o acondicionamento das embalagens recebidas.



FIGURA7. Etapas de separação e acondicionamento de embalagens no Centro de Recolhimento de Embalagens de piracicaba, SP.

A ametrina em pó obtida da própria embalagem foi dissolvida em metanol e as soluções padrão foram obtidas por diluição da solução em água ultra pura obtendo-se assim, quatro soluções nas seguintes concentrações: 220 $\mu\text{mol. L}^{-1}$, 440 $\mu\text{mol. L}^{-1}$, 660 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ e 880 $\mu\text{mol. L}^{-1}$.

As embalagens foram picadas em pequenos pedaços, separadas em porções de 30 g, colocadas em sacos de polietileno e acrescidas de 100 mL de água ultrapura.

2.2 Processamento por irradiação

As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se as seguintes fontes de radiação do Centro de Tecnologia das Radiações:

- Fonte de ^{60}Co tipo gammacell com taxa de dose de 3,0 kGy/h. Esta fonte é periodicamente calibrada com o objetivo de determinar com exatidão a dose absorvida pelo sistema utilizando dosímetros de Fricke e de Alanina sob a responsabilidade do grupo de dosimetria do Centro de Tecnologia das Radiações.
- Acelerador de elétrons de elétrons de 1,5 MeV de energia do tipo Radiation Dynamics da Dynamitron Inc., USA, nas condições apresentadas na Tabela 3.

As amostras de ametrina em solução aquosa foram irradiadas na fonte gama em triplicata com doses absorvidas de 1 kGy, 3 kGy, 6 kGy, 9 kGy, 12 kGy, 15 kGy e 30 kGy .

As amostras de embalagens foram irradiadas acelerador de elétrons de elétrons em triplicata, com doses absorvidas de 15 kGy, 25 kGy, 60 kGy, 100 kGy, 150kGy e 200 kGy (Fig. 8).

Tabela 3. Parâmetros de irradiação do Acelerador Industrial de Elétrons para o sistema estático

Espessura da camada de amostra = 4,0mm

Energia dos Elétrons = 1,5MeV (HVD = 100,7 μ A)

Varredura do feixe de elétrons = 112cm (Scan = 94,1%)

Velocidade da esteira = 6,72m/min

Corrente do Feixe (mA)	Dose (kGy)	Taxa de Dose (kGy/s)
0,6	0,5	2,23
1,2	1,0	4,46
2,4	2,0	8,92
3,6	3,0	13,93
4,8	4,0	17,85
6,0	5,0	22,32
7,2	6,0	26,78
10,8	9,0	40,18

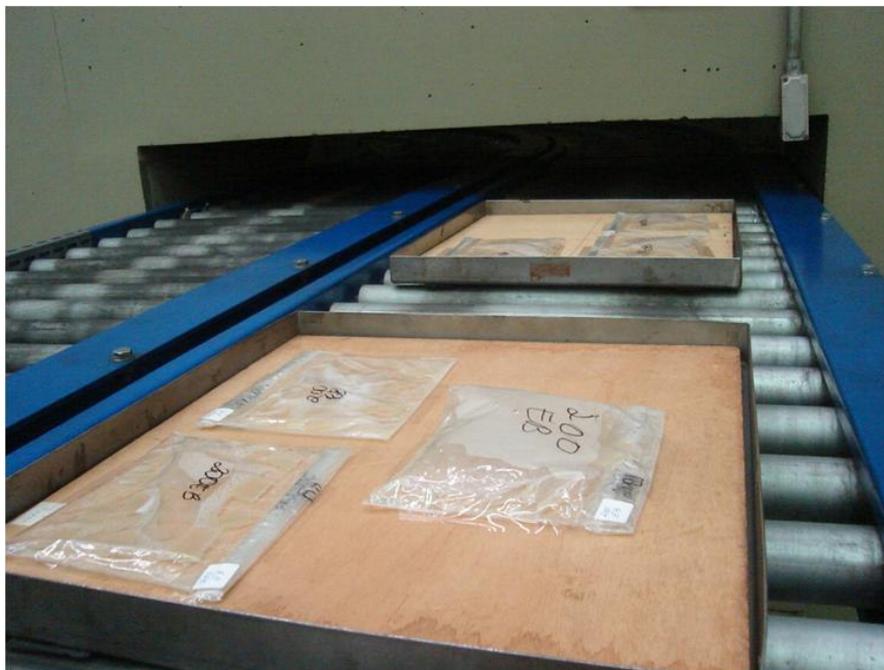


FIGURA 8. Sistema de irradiação das amostras no acelerador de elétrons.

2.3 Técnicas analíticas

As amostras de solução de ametrina foram submetidas a extração com solvente na proporção de 1:2, utilizando-se uma solução de hexano e diclorometano (1:1 v/v). Em ensaios anteriores, este mostrou ser o melhor solvente.

As amostras de embalagens foram separadas da água após a irradiação, e foram transferidas para um frasco de vidro e foram acrescentadas de 50 mL de solução de hexano e diclorometano (1:1 v/v) (fig.9), levadas ao sistema de ultrassom por 30 minutos.



FIGURA 9. Amostras de embalagens após a irradiação preparadas para extração da ametrina

Para a análise qualitativa dos subprodutos formados pela degradação após irradiação foi utilizado um espectrômetro de massa associado a um cromatógrafo a gás, GC-MS, modelo QP500 da Shimadzu com as seguintes condições:

- Coluna capilar de sílica fundida DB5 (5% fenil-95% dimetil polissiloxano) apolar da J & W Scientific, Folsom, CA, USA, com 30m de comprimento e 0,32mm de diâmetro interno e com filme de 0,25 μ m de espessura da fase estacionária.
- Hélio com grau de pureza 5.0 analítico como gás de arraste e pressão de 100kPa;

- Operação do detector de massa em modo impacto de elétron (EI), usando 1,50 kV de voltagem de ionização e temperatura de 250 °C;
- Temperatura da interface GCMS ajustada para 240 °C;
- Volume de injeção de 1µL.

As análises quantitativas de ametrina e seus produtos de degradação foram realizadas utilizando-se o cromatógrafo a gás (CG), modelo 17A da Shimadzu, com detector de ionização de chama (DIC) e com coluna capilar tipo DB5 da J&W Scientific, com 30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno, 0,25µm de espessura do filme, nas seguintes condições:

- Rampa de temperatura da coluna: inicial de 50°C, elevação de 10°C/min. até 150°C, elevação de 15°C/min. até 300°C, mantida por 5 minutos.
- Temperatura do injetor: 200°C.
- Temperatura do detector: 300°C.
- Fluxo de N₂: 10 mL/min. E
- pressão de controle (EPC): 37 kPa.

As análises de carbono orgânico total foram realizadas em duplicatas, antes e após a irradiação, utilizando-se frascos de vidro contendo aproximadamente 20 mL de amostra, à temperatura ambiente, em um Analisador de Carbono Orgânico Total - COT da Shimadzu, modelo 5000. As análises foram realizadas em duplicatas, antes e após a irradiação, utilizando-se frascos de vidro contendo aproximadamente 20 mL de amostra, à

temperatura ambiente, em um Analisador de Carbono Orgânico Total - COT da Shimadzu, modelo 5000. Uma alíquota da amostra foi injetada automaticamente para o interior de um tubo de quartzo com catalisador, localizado dentro de um forno tubular aquecido a temperatura aproximada de 700°C. Neste forno todo o material orgânico é transformado em CO₂, o qual passa por um detector de infravermelho e a totalidade de carbono presente na amostra é quantificado através de uma curva padrão estabelecido previamente (carbono total).

De modo análogo e seqüencialmente, outra alíquota da mesma amostra foi levada para um recipiente contendo solução de ácido fosfórico diluído (25%), para que houvesse a liberação de todo carbono inorgânico proveniente de bicarbonatos e carbonatos presentes na amostra, que também foi quantificado pelo mesmo sistema (carbono inorgânico). O equipamento foi programado para fazer a diferença entre estas duas medidas (carbono total – carbono inorgânico), dando as concentrações em mg/L do COT na amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados em três etapas. Na primeira etapa serão apresentados os resultados obtidos nos estudos com a ametrina em solução aquosa, na segunda etapa serão apresentados os resultados da degradação da ametrina em embalagens de PEAD e na terceira etapa será avaliada a eficiência do processamento por radiação ionizante.

3.1 Decomposição da ametrina em solução aquosa

Os ensaios com pesticidas, em soluções padronizadas e sistemas bem controlados, são importantes para que se tenha segurança no manuseio e conhecimento do comportamento do pesticida nos diferentes solventes, assim como para que as suas reações com os radicais livres formados no processo de irradiação sejam conhecidas.

Na Figura 10 é apresentada a curva de calibração obtida, com um coeficiente de regressão de 0,986. O limite de detecção, LMD, usando GC-FID foi de $1,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e a variação experimental obtida (N=10), expressa como desvio padrão, foram iguais a 4%.

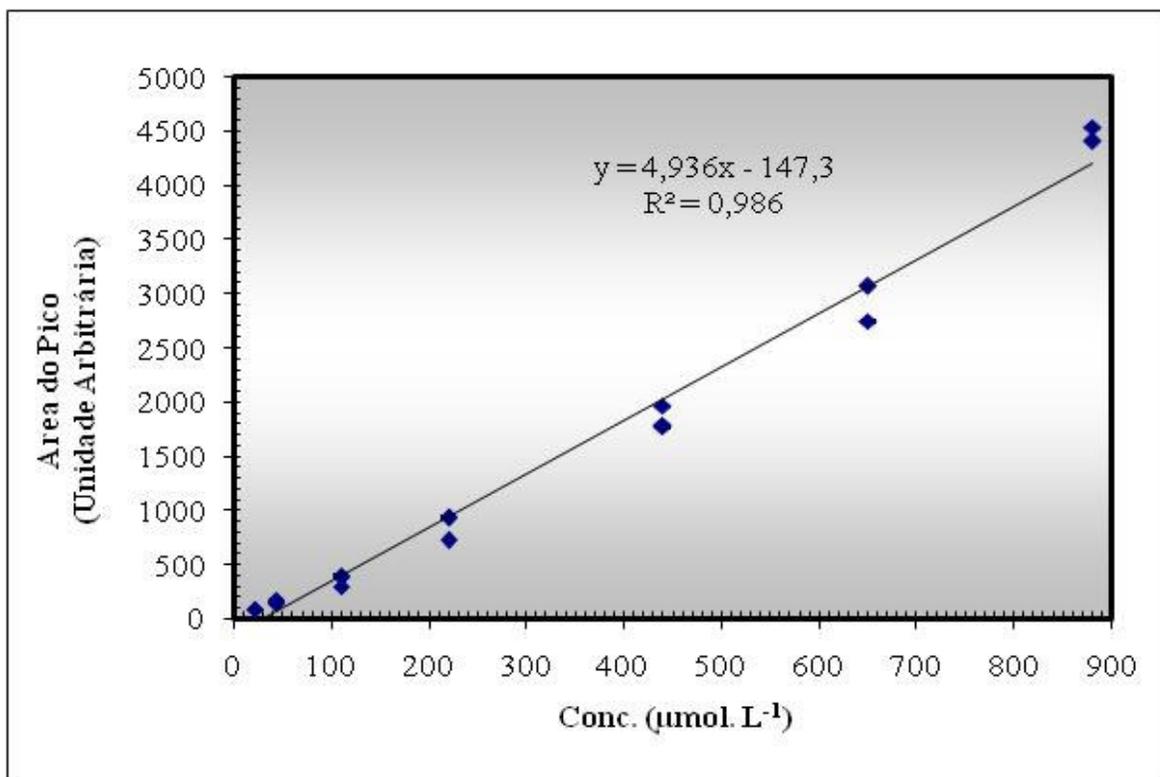


FIGURA 10. Curva de calibração da Ametrina obtida por GC-FID após extração com diclorometano/hexano 1:1 v/v.

Os resultados de degradação de ametrina após irradiação na fonte gama para as quatro concentrações estudadas são apresentados na Figura 11. Após a irradiação, ocorreu uma acentuada redução da concentração da ametrina em baixas doses de radiação. Com a dose absorvida de 15 kGy, mais de 99% de ametrina foi removida, para todas as faixas de concentração estudadas. A alta solubilidade da ametrina em água pode ser a principal responsável por esta eficiência na decomposição pela radiação ionizante.

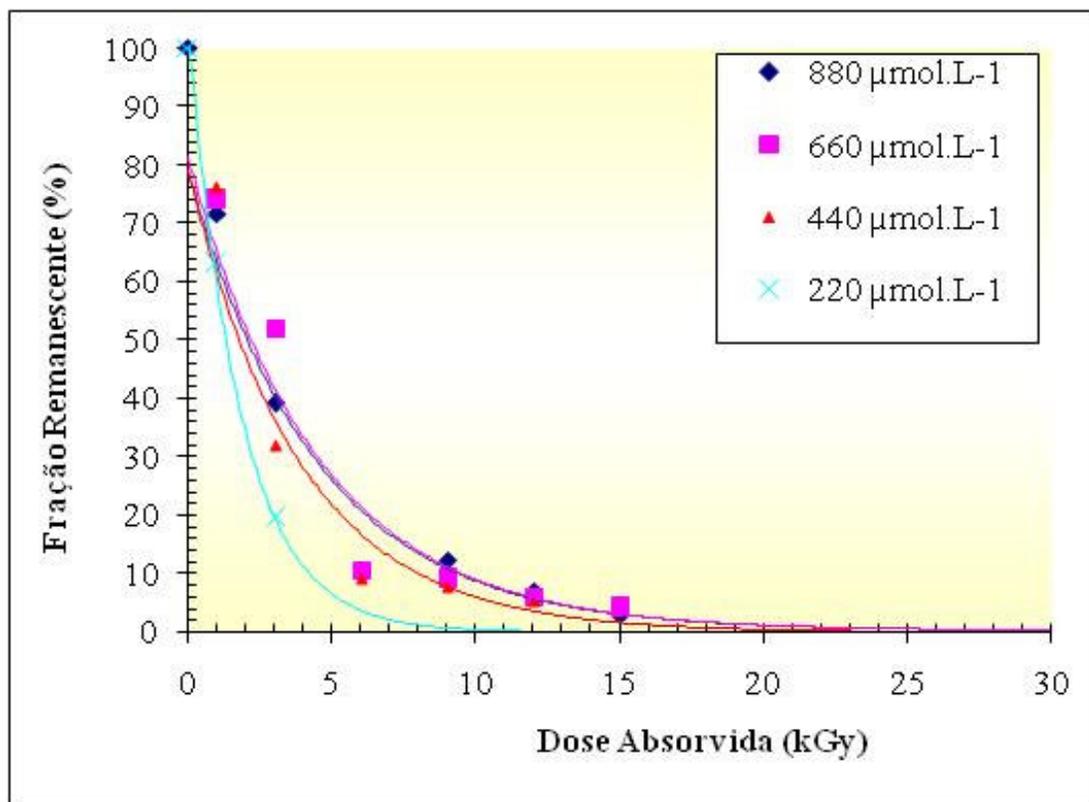


FIGURA 11. Curva de degradação da ametrina em diferentes doses (0-30 kGy), para diferentes concentrações em solução aquosa.

Dois produtos da decomposição preliminar de ametrina foram identificados após a irradiação. Usando a biblioteca GCMS, eles foram identificados como isômeros da s-atrazina. Estes produtos são formados pela dessulfuração da molécula de ametrina pelos radicais OH, um esquema dessas dessulfuração é apresentado na Figura 12.

A formação e a degradação da s-atrazina foram acompanhados por análises cromatográficas em diferentes concentrações e doses absorvidas e os resultados são mostradas na Figura 13. Comparando-se a decomposição de ametrina (Fig. 11) com a formação de S-atrazina (Fig. 13), observa-se que à medida que a primeira se decompõe a segunda se forma até o máximo de dose

absorvida de 15 kGy, a partir desta dose, quando toda a ametrina está decomposta, a decomposição da S-atrazina é evidenciada.

Ainda considerando as curvas apresentadas na Figura 13, pode-se observar que a degradação ocorreu de forma mais acentuada na solução de menor concentração, tanto que na amostra de $220 \mu\text{mol.L}^{-1}$, não foi possível identificar a S-atrazina. A degradação total de S-atrazina somente ocorreu na amostra de $440 \mu\text{mol.L}^{-1}$, com uma dose absorvida de 30 kGy e para as duas concentrações maiores, ainda havia uma parte de atrazina nesta dose.

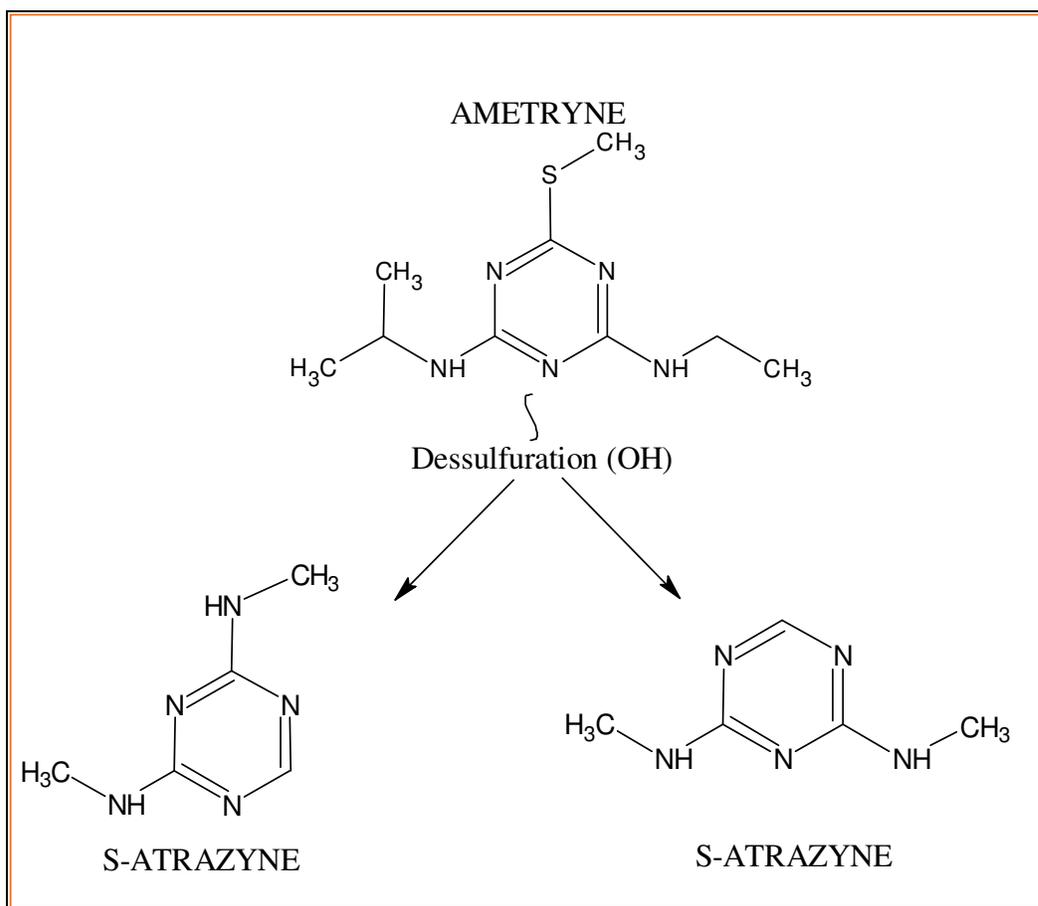


FIGURA 12. Produtos intermediários da oxidação preliminar da ametrina por radiação ionizante.

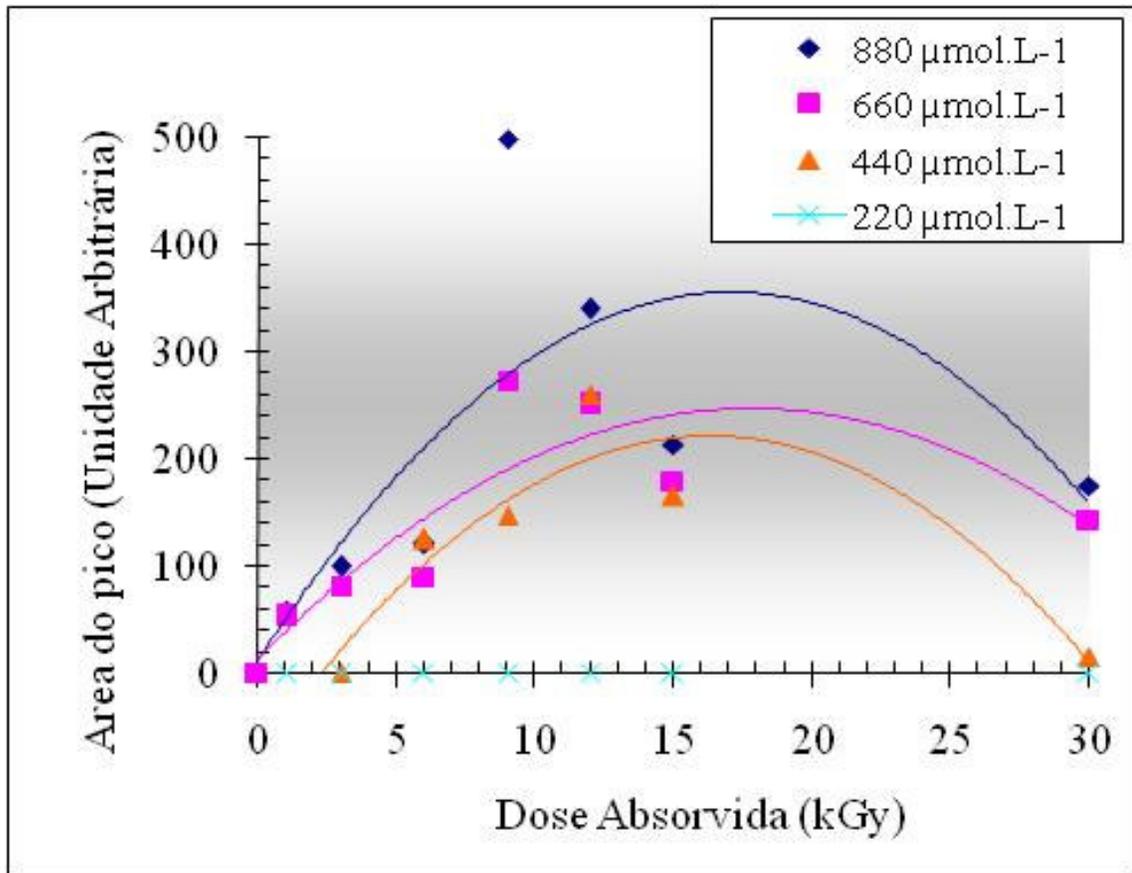


FIGURA 13. Formação e decomposição da S-Atrazina pela radiação ionizante em várias doses absorvidas e diferentes concentrações de ametrina.

Os resultados das análises da concentração de Carbono Orgânico Total, COT, para as quatro soluções nas doses absorvidas são apresentados na Figura 14. Observa-se que a variação da concentração de COT foi proporcional à concentração de ametrina nas amostras, mas não houve variação com a dose absorvida aplicada, porque, embora tenha havido decomposição das moléculas de ametrina, as moléculas resultantes continuam correspondendo a carbono orgânico, mesmo que sejam moléculas mais simples.

Os resultados da concentração de Carbono Inorgânico, CI, apresentados na Figura 15, mostram um leve aumento no CI em relação á dose absorvida na menor concentração ($220\mu\text{mol.L}^{-1}$), o que significa que uma parte foi mineralizada totalmente gerando CO_2 e H_2O . No caso das concentrações maiores, as doses aplicadas não foram suficientes para essa transformação, como indicado na Figura 14, todo o carbono presente é orgânico.

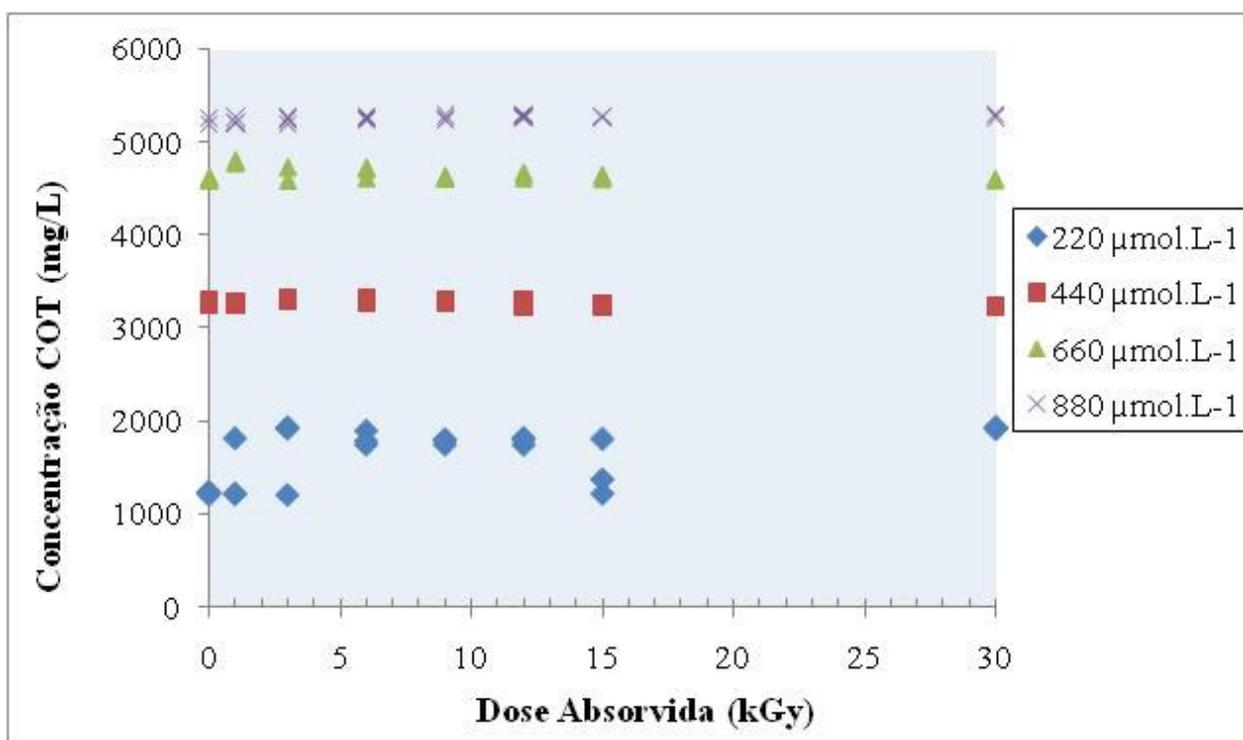


FIGURA 14. Concentração de Carbono Orgânico Total em soluções aquosas de ametrina após a irradiação nas doses absorvidas e concentrações diferentes estudadas

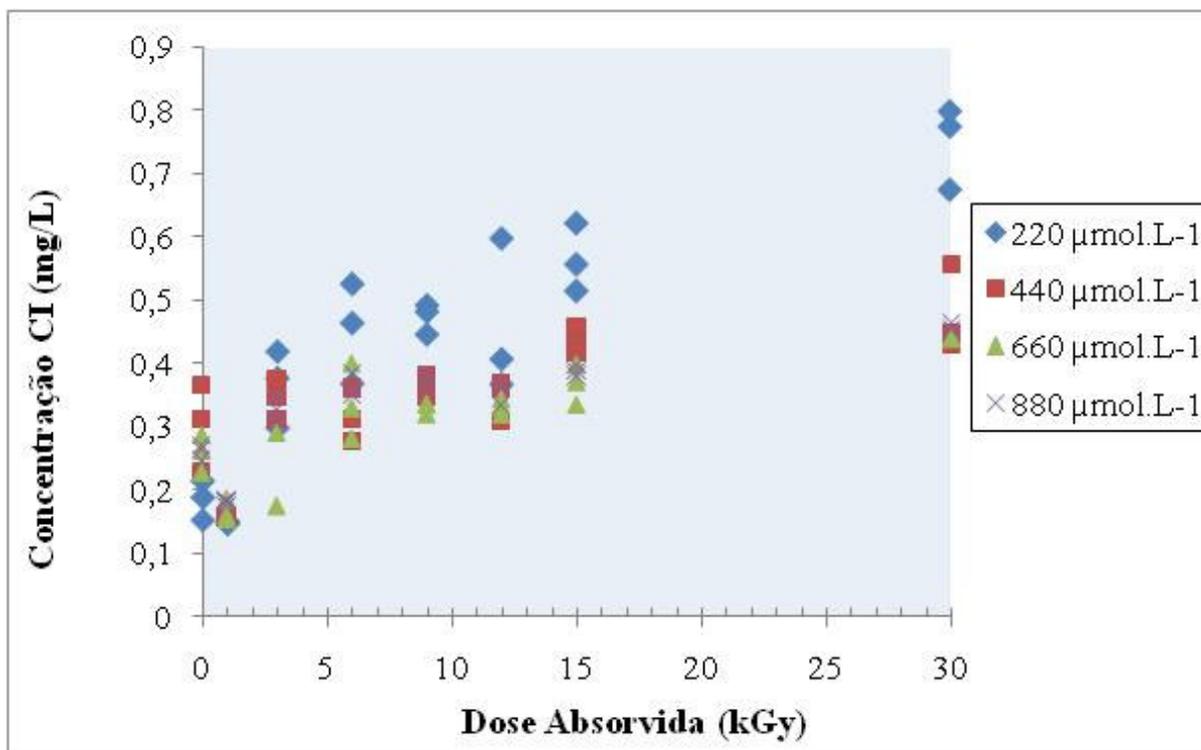


FIGURA 15. Concentração de Carbono Inorgânico em soluções aquosas de ametrina após a irradiação nas doses absorvidas e concentrações diferentes estudadas

3.2 Decomposição de ametrina em embalagens contaminadas

Os resultados da degradação da concentração de ametrina presente nas embalagens após o processamento por feixe de elétrons nas diversas doses absorvidas são apresentados na Figura 16, pela linha de tendência considerando a média de três amostras para cada dose pode-se visualizar que, para remover 50% da contaminação, foram necessárias doses superiores a 50 kGy e que, para uma dose absorvida de 200 kGy, cerca de 90% da contaminação foi removida.

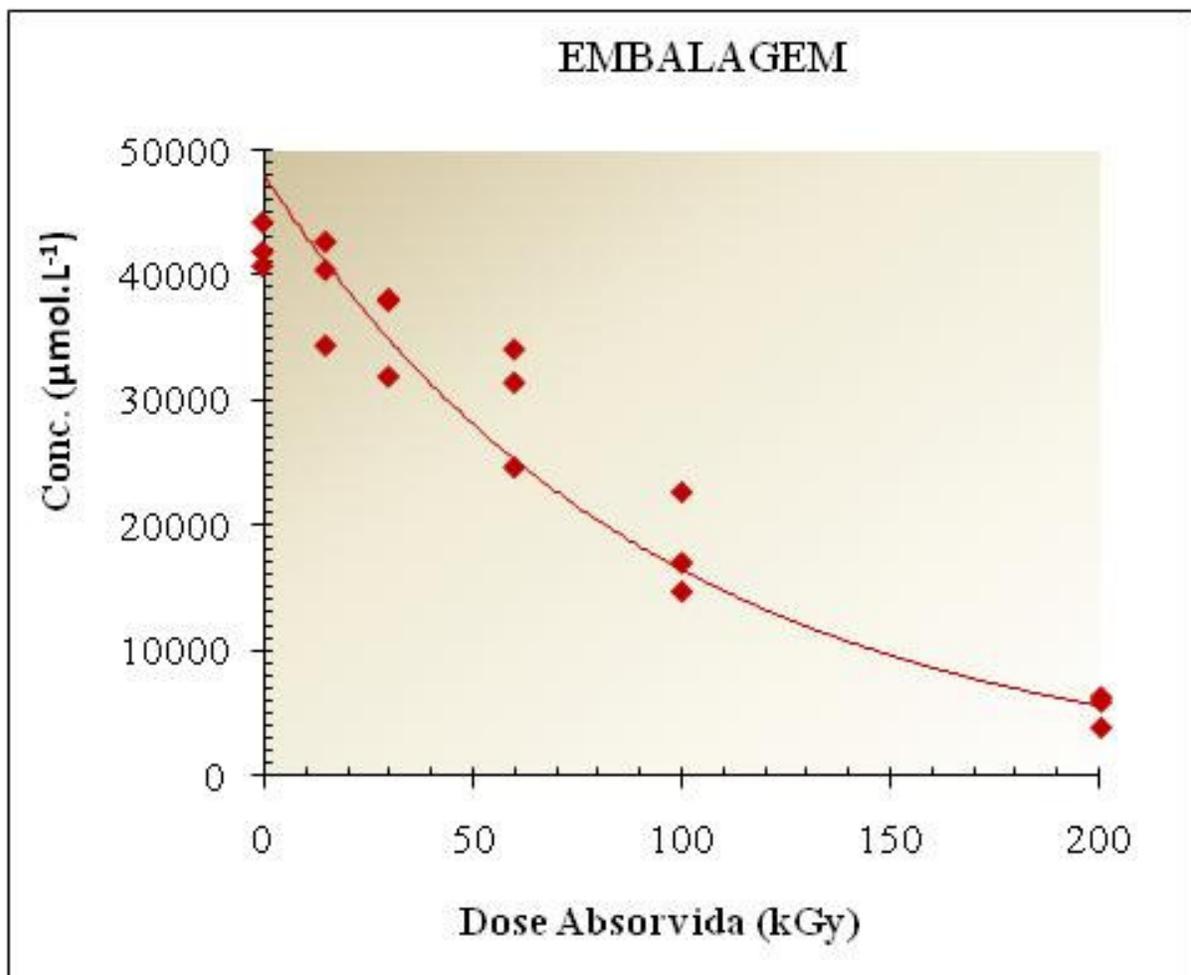


FIGURA 16. Remoção da ametrina nas embalagens após processamento com feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas aplicadas

A água adicionada na amostra de embalagens no processamento por irradiação foi analisada separadamente para avaliar se houve transferência da contaminação de ametrina da embalagem para a água. Na Figura 17 é apresentado o resultado destas análises. A concentração de ametrina encontrada na água foi cerca de 50 vezes menor que a concentração

encontrada na embalagem, o que demonstra que houve uma pequena transferência da contaminação para a fase aquosa.

Esta contaminação de ametrina na água também foi reduzida pelo processamento com feixe de elétrons, com taxa de remoção de cerca de 60% para uma dose de 50 kGy e mais que 90% para 200 kGy.

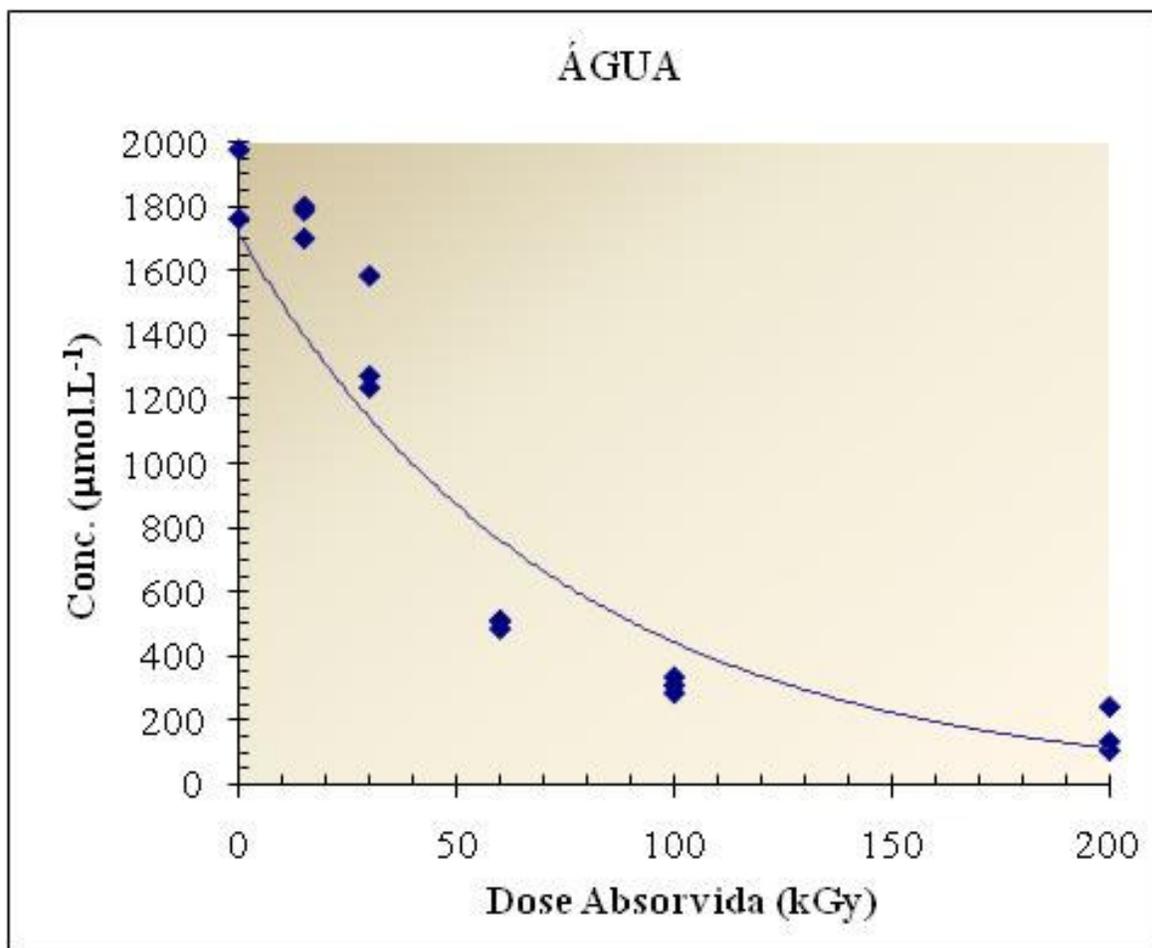


FIGURA 17. Remoção da ametrina na água após processamento com feixe de elétrons em diferentes doses absorvidas aplicadas.

3.3 Avaliação da eficiência do processamento por radiação ionizante

A eficiência do processamento por radiação ionizante na decomposição de compostos orgânicos, pode ser avaliada pelo valor grau de destruição, G_d , e é definido pelo desaparecimento do soluto em solução aquosa e é determinado experimentalmente pela equação:

$$G_d (\text{mol.J}^{-1}) = \Delta RD N_A / D (6.24 \times 10^{15})$$

Onde:

- ΔRD é a variação de concentração de soluto orgânico (mol.L^{-1}) em determinada dose;
- D é a dose (kGy);
- $6,24 \times 10^{15}$ é a constante de conversão e
- N_A é o número de Avogadro.

Neste trabalho o valor de G_d foi calculado para as quatro soluções aquosas com diferentes concentrações de ametrina, para as embalagens e para a água separada das embalagens. Os resultados são apresentados nas Figuras 18 e 19. O rendimento da degradação dos compostos orgânicos em geral depende de sua concentração inicial, proporcionalmente o processo é mais eficiente em concentrações elevadas. No caso da ametrina em solução aquosa os resultados estão de acordo com este conceito (Figura 17).

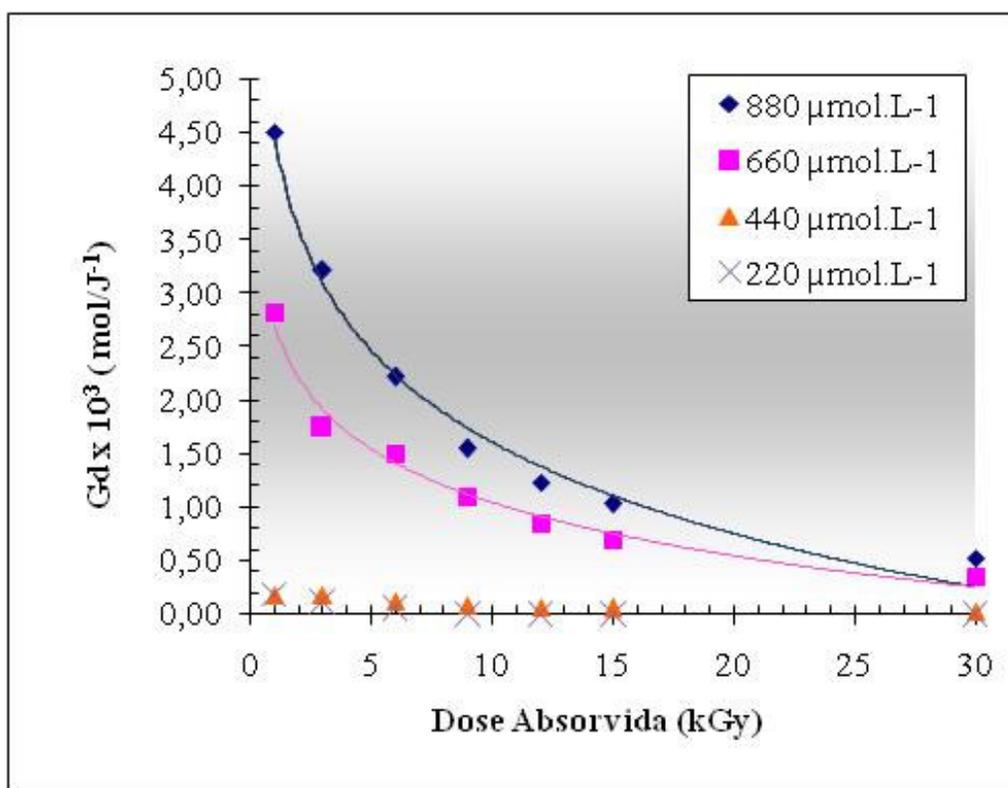


FIGURA 18. Valores de Gd para a Ametrina obtidos usando diferentes concentrações e doses absorvidas

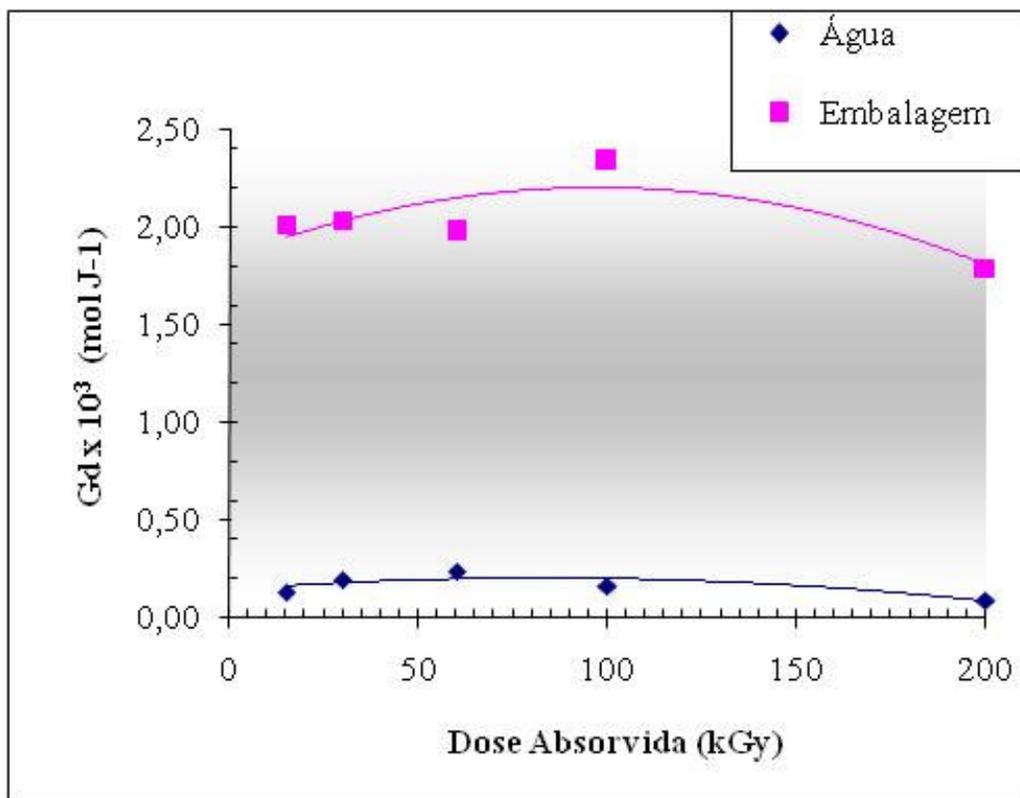


FIGURA 19. Valores de Gd para a Ametrina obtidos com amostras de água e embalagens em várias doses absorvidas.

Apesar da remoção da ametrina das embalagens HDPE ter sido elevada, cerca de 60% com a dose de 100 kGy (Figura 16), os resultados demonstraram uma eficiência menor quando os valores de Gd obtidos para as embalagens PEAD contaminadas foram comparados com os valores das soluções aquosas (Figura 19). Considerando-se uma concentração inicial de cerca de 50 mmol/L nas embalagens, o rendimento de degradação foi equivalente a uma amostra aquosa de 0,6 mmol/L, ou seja cerca de 50 vezes menor.

4. CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- a metodologia analítica para determinação de ametrina utilizada no presente trabalho apresentou bons resultados de precisão e de linearidade. Embora não tenha sido possível verificar a exatidão e o limite exato de detecção pela falta de um padrão calibrado de ametrina, a técnica analítica utilizada se mostrou adequada para o desenvolvimento do trabalho;
- o processamento por radiação ionizante apresentou eficiência elevada na degradação de ametrina em amostras aquosas, os resultados comprovaram que esta eficiência depende da concentração inicial de ametrina;
- a decomposição da ametrina pela radiação ionizante inicia-se pelo ataque do radical OH, com dessulfuração e formação da S-atrazina, que também é decomposta pela radiação ionizante;
- as amostras de embalagens de PEAD descartadas apresentaram contaminação elevada de ametrina comparativamente aos padrões utilizados, mas o processamento com feixe de elétrons mostrou eficiência elevada na descontaminação dessas embalagens;
- a transferência da ametrina para a água que fez parte do processo foi insignificante comparativamente com a concentração inicial na embalagem, além disso, esta ametrina residual também foi degradada;
- o rendimento de degradação (valor G) das embalagens foi cerca de 50 vezes menor que nas soluções padrões preparadas com água ultrapura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL AAL, S. E.; DESSOUKI, A. M.; SOKKER, H.H. Degradation of some pesticides in aqueous solutions by electron beam and gamma-radiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n.2, p.329-334, 2001.
2. ADAMS, C. D.; RANDTKE, S. J. Ozonization byproducts of atrazine in synthetic and natural waters. **Environmental Science Technology**, v.26, n.11, p.2218-2227, 1992.
3. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Monografias. Disponível em: <<http://anvisa.gov.br>> . Acesso em 30 mai. 2008.
4. ALVES FILHO, J. P. Agrotóxicos e Agenda 21: sinais e desafios da transição para uma agricultura sustentável. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/centros/centro%20de%20engenharia%20e%20%20automa%C3%A3%20sintag/Ajoséprado.PDF>>. Acesso em: 14 fev.2007.
5. AMBRUS, A. THIER, H. P. Application of multiresidue procedures in pesticides residues analysis. **Pure & Applied Chemistry**, v.58, n.7, p.1035-1062, 1986.
6. ANGELINI, G.; BUCCI, R.; CARNEVALETTI, F.; COLOSIMO, M. Radiolytic decomposition of aqueous atrazine. **Radiation Physics and Chemistry**, v.59, n.3, p.303-307, 1998.

7. ANVISA. Monografias. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 30 mai 2008.
8. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL. Manual de uso correto e seguro de produtos fitossanitários/ agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.andef.com.br>>. Acesso em set. 2008.
9. ARMAS, E. D. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí: o risco da poluição hídrica. **Química Nova**, v.28, n.6, p.975-982, 2005.
10. BACHMAN, S.; GIESZCZYNSKA, J. Effect of gamma irradiation on pesticide residue in food products. In IAEA ed. **Agrochemicals: Fate in Food and Environment**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1982, p.313-315. Vienna: IAEA, 1982. p.313-315.
11. BALINOVA, A. Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water. **Journal of Chromatography A**, v.754, p.125-135, 1996.
12. BELLUCK, D. A.; BENJAMIN, S. L.; DAWSON, T. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy and legal implications. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. (Ed.). **Pesticide transformation products: fate and significance in the environment**. Washington: American chemical Society Press, p.254-273, 1991. (Symposium Serie, 459).
13. BLY, J.H. **Electron beam processing**. Yardley, Pennsylvania, 1988.

14. BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias e industriais. São Paulo, Cetesb, p.1-107, 1979.
15. BRASIL. PORTARIA nº 03, de 16 de janeiro de 1992. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 04 fev. 1992. Seção 1.
16. BUSS, A.; GLÓRIA, N. A.; JACINTO, O. A. Viabilidade do uso de herbicidas em mistura com vinhaça para o controle de plantas daninhas em soqueiras de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.2, p.49-56, 1978.
17. CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica da voltametria de onda quadrada. **Ecletica Química**, São Paulo, v.28, n.2, p.41-47, 2003.
18. CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica. **Química Nova**, v.29, n.4, p.790-795, 2006.
19. CHAIM, A. et al. Manejo de agrotóxico e qualidade ambiental: manual técnico. Jaguariúna: Embrapa Meio ambiente, 1999.
20. CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Gás**. São Paulo, S.P.: Edgard Blücher, 1985.
21. CLELAND, M. ; HERER, A. S.; JONGEN, Y.; ABS, M.; MEISSNER, J.; KERKULE, D. R.; WINTER, A. G.; ZLOUSIC, R. A rhodotron electron beam facility for pre-treatment of cellulosic pulp. **Environmental Parameters**, IBA, 1998.

22.COMPAANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO

AMBIENTAL. Disponível em:

<http://cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ATRAZINA>. Acesso em mai. 2008.

23. COOPER, W. J.; MEACHAM, D. E.; NICKELSEN, M. G.; LIN, K.; FORD, D. B.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D. The removal of tri (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) from aqueous solution using high energy electrons. **Journal American Water Works Association**, v.85, n.9, p. 106-112, 1993.

24.COOPER, W. J.; NICKELSEN, M. G.; LIN, K.; SUTNICK, M; MAK, F. T.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D. **E-Beam treatment of aqueous based toxic organic wastes**. Proceedings on radiation curing conference exposition, held in Boston, p.509-513, 1992.

25.COROCHER, R. A.; WIENDL, F. M. Efeitos da radiação gama do cobalto-60 em pirimifós-metil e malation. **Ecossistema**, n.8, p.5-8, 1983.

26. COSTA, M. A. **Biodegradação de 14C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico**. 1992. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

27.COUTINHO, C.F.B.; TANIMOTO, S.T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G.S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R.B.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. Pesticidas: mecanismos de ação, degradação e toxidez. **Ecotoxicologia Meio Ambiente**, v.15, p.65-72, 2005.

28. CRUCIANI, D.E.; BAPTISTA, G.C.; CHRISTOFFOLETI, P.J.; MINAMI, K.; Comportamento de herbicida em solo de várzea com drenagem subterrânea. **Science Agriculture**, v.53,n.2-3. Piracicaba, 1996.
29. DE LUNA, A. J.; DE SALES,, L. T.; DA SILVA, R. F. Agrotóxicos: responsabilidade de todos (uma abordagem da questão dentro do paradigma do desenvolvimento sustentável). Jaboticabal, Unesp, 2004.
Disponível em:
<<http://www.prt6.gov.br/forum/downloads/artigo1Adeilson.doc>>.
Acesso em 25 fev.2007.
30. DUARTE, C. L. **Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais**. 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
31. DUARTE, C. L.; ANDRADE, D. C.; MELO, R. P.; NAGATOMI, H. R.; MORI, M. N. Decontamination of ametryne HDPE packaging using electron beam accelerator. In: INTERNATIONAL MEETING ON RADIATION PROCESSING, IMRP008, 22-25 sept.2008, London, UK.
32. DUARTE, C. L.; GERARDO, L. L.; JUNIOR, O. A. P.; BORRELY, S. I.; SATO, I. M.; SAMPA, M. H. O. Treatment of effluent from petroleum production by electron-beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.71, p.445-459, 2004.

33. DUARTE, C. L.; MORI, M. N.; YASKO, K.; OIKAWA, H.; SAMPA, M. H. O. Decontamination of pesticide packing using ionizing radiation. **Radiation Physics Chemistry**, v.26, p.1885-1889, 2007.
34. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; CHERBAKIAN, E.H.; SENA, H.C.; ABE, H. Application of electron beam irradiation combined with conventional treatment to treat industrial effluents. In 11th International Meeting on Radiation Processing – IMRP, Melbourne, Australia, 1999.
35. DUARTE, C. L.; SAMPA, M. H. O.; RELA, O. H. P. R.; SILVEIRA, C. G. Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents. **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, p.647-651, 2002.
36. EMBRAPA MEIO AMBIENTE. Disponível em:
<http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_65.pdf>.
Acesso em set. 2008. Documento 65.
37. FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Disponível em :
<<http://www.fiocruz.br/biosseguranca/bis//virtual%20tour/hipertextos/up1/radiacao.html>>. Acesso em 10 out.2008.
38. GARRETT, B. C., DIXON, D.A., CAMAIONI, D.M., CHIPMAN, D. M., JOHNSON, M.A., ZWIER, T. S. Role of water in electron-initiated process and radical chemistry: issues and scientific advances. **Chemical Review**, v.105, p.355-389, 2005
39. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; SZINOVATZ, W.; FIEDLER, R.; STEINER, R.; SONNECK, G. Radiation-induced OH radical

generation and use for ground remediation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 42, n.4-6, p.711-714, 1993.

40.GETOFF, N. Radiation-induced degradation of water pollutants- state of the art. **Radiation Physics and Chemistry**, v.47,n.4, p.581-593, 1986.

41.GETOFF, N.; LUTZ, W. Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources. **Radiation Physics and Chemistry**, v.25, n.1-3, p.21-26, 1985.

42.GETOFF, N.; SOLAR, S. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in Water. **Radiation Physics and Chemistry**, v.31, p.121-130, 1988.

43.HAJŠLOVÁ, J. Pesticides. In: MOFFAT, C.F.; WHITTLE, K.J. eds. **Environmental Contamination in Food**. London, Academic Press, 1999, p.215-272.

44.INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS. Destinação final de embalagens vazias de produtos fitossanitários. Disponível em: <<http://www.inpev.gov.br>> . Acesso em out. 2008.

45.JAVARONE, R.C.; TALAMONI, J.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. LUCHINI, L. C. Estudo da degradação de lindano em solução aquosa através de radiação gama. **Química Nova**, n.14, p.237-239, 1991.

46. KISSMANN, K.G. Resistência de plantas daninhas a herbicidas. Disponível em: http://www.hrac-br.com.br/arquivos/texto_reisitencia_herbicidas.doc Acesso em 30 mai 2006.
47. KOMATSU, E. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de alguns pesticidas em águas empregando microextração em fase sólida (SPME)**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
48. KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, v.27, n.5, p.720-724, 2004.
49. KUBESH, K.; ZONA, R.; SOLAR, S.; GEHRINGER, P. Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam. **Radiation Physics and Chemistry**, v.72, p.447-453, 2005.
50. LANDGRAF, M. D.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. O.; LUCHINI, L. C. Estudo da degradação do inseticida parattion através da radiação gama do cobalto 60. **Química Nova**. v.19, n.4, p.353-356, 1996.
51. LÊ PAUDER, D. Agroquímica: adubos e produtos sanitários. **Contato**, v.28, n.6, p.16-20, 1994.
52. LEGRINI, O., OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Review**, v.2, n.92, p.671-698, 1993.

- 53.LIPPOLD, P.C.; CLEERE, J.S.; MASSEY, L.M.; BOURK, J.B.; AVENS, A.W.; Degradation of inseticides by cobalt-60 gamma radiation. **Journal Economical Entomology**, v.62, p.1509-1510, 1969.
- 54.LUCHINI, L. C. **Degradação do inseticida paration em diversas matrizes ambientais por meio da radiação ionizante gama do cobalto-60**. 1995. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.
- 55.LUCHINI, L. C.; PERES, T. B.; RESENDE, M. O. O. Degradation of insecticide paration in methanol by gamma-irradiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v.241, n.1, p.191-194, 1999.
- 56.LUCHINI, L. C.; LANDGRAF, M. D.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. O. Estudo da degradação do inseticida paration através da radiação gama do cobalto-60. **Química Nova**, v.19, n.4, p.353-356, 1996.
- 57.MARCHESE, L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba.
- 58.MORI, M. N. **Descontaminação de embalagens descartadas clorpirifós utilizando o processo de oxidação avançada por radiação ionizante**. 2006 Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 59.MORI, M. N.; OIKAWA, H.; SAMPA, M. H. O.; DUARTE, C. L. Descontaminação de embalagens de clorfirifós utilizando radiação

- ionizante.In: International Nuclear Atlantic Conference. 28 Aug. to 2 Sep. 2005, Santos, SP, Brasil.
- 60.PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, v.64, n.2, p. 227-229, 2002.
- 61.PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETTI, M.; NAKAGAWA, L. E.; MARCONDES, M. A.; ANDRÉA, M. M.; LUCHINI, L. C. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes. **Arquivos Institutional Biology**, v.69,n.4, p.87-94, 2002.
- 62.PIKAEV, A. K. Current state of radiation processing. **Russian Chem. Rew.** v.64, n.6, p.569-598, 1995.
- 63.PODZOROVA, E. A. New developments in radiation-chemical technology of sewage treatment. **Radiation Physics and Chemistry**, v.46, n.4-6, p.1129-1132, 1995.
- 64.PORTAL BRASILEIRO DA RADIOPROTEÇÃO. Disponível em: <<http://radiacao.com.br>>. Acesso em 17 set 2008.
- 65.PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.7, p.975-981, 2001.
- 66.PROKSCH, E.; GEHRINGER, P.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER, H. Radiation induced decomposition of small amounts of perchloroethylene in water. **Applied Radiation Isotopes**, v.38, n.11, p.911-919, 1987.

- 67.QUEIROZ, S. C. N. **Determinação de multirresíduos de pesticidas em água por cromatografia líquida de alta eficiência com ênfase em detecção por espectrometria de massas e novos sorventes para extração em fase sólida.** 2001.Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 68.QUEIROZ, S. C. N.; LAZOU, K.; SANDRA, P.; JARDIM, I. C. S. F. Determination of pesticides in water by liquid chromatography – (electrospray ionization) – mass spectrometry (LC – ESI – MS). **Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente**, v.14, p.53-60, 2004.
- 69.Radiation Dynamics. Electron beam e processing. Sumitomo heavy industries, Ltd. n.p. s.p.
- 70.ROBERTS, T. R. ET AL. Metabolic pathways of agrochemicals. **Part 1: Herbicides and plant growth regulators.** London: The Royal Society of Chemistry. 1998.
- 71.RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de Herbicidas. Londrina. PR Instituto Agronômico do Paraná, 1995.
- 72.SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. Biblioteca-Dados. Disponível em <http://www.sindag.com.br>. Acesso em janeiro,2006.
- 73.THOMPSON, J. E.; BLATCHLEY III, E. R. Toxicity of gamma irradiated wastewater effluents. **Water Research**, v.33, n.9, p.2053-2058, 1999.

74. VEL LEITNER, N. K.; BERGER, P.; GEHRINGER, P. Gamma-irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances. **Radiation Physics and Chemistry**, v.55, n.3, p.317-322, 1999.
75. UETA, J.; SHUHAMA, N. L.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microorganismos degradadores de atrazina provenientes de solos da região do Aquífero Guarani. Disponível em: <<http://www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodregre.htm>>. Acesso em jul. 2006.
76. WAITE, T.D.; KRUGER, P.; BRYAN, E.; SWINWOOD, J.F. Irradiation treatment of water and wastes. In: IAEA. Applications of isotopes and radiation in conservation of the environment: proceedings of symposium on ..., held in Karlsruhe, 9-13 March, 1992, p. 143-152, Vienna, IAEA, 1992.
77. YOUNGKE, H.; HONGTAO, C.; XIANGRONG, S.; JILAN, W. Radiation-induced dechlorination of hexachlorobenzene. **Radiation Physics and Chemistry**, v.42, n.4-6, p.715-717, 1993.
78. ZONA, R.; SOLAR, S. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxication and mineralization. **Radiation Physics and Chemistry**, v.66, n.2, p.137-143, 2003.
79. ZONA, R.; SOLAR, S.; GEHRINGER, P. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: influence of oxygen concentration. **Water Research**. v.36, n.5, p.1369-1374, 2002.