

## POLUIÇÃO / CONTAMINAÇÃO DO SOLO (Continuação)

### CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Principais famílias de contaminantes orgânicos que podem afetar os solos são:

- Pesticidas
- Combustíveis (derivados do petróleo)
- Compostos policíclicos aromáticos (PAH)
- Bifenilos policlorados (PCB)
- Dioxinas e furanos

Os **PESTICIDAS** são substâncias largamente utilizadas em todo o mundo, com o objectivo de reduzir perdas na produção causadas por pestes e doenças originadas por determinados organismos:

- Insectos
- Infestantes
- Fungos e bactérias, etc.



## CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS DE ACORDO COM O ORGANISMO ALVO QUE ELES PRETENDEM CONTROLAR:

**HERBICIDAS** – cuja ação se exerce contra infestantes;

Mais utilizado, cerca de 60% do total

**INSECTICIDAS** – que se destinam a combater insectos;

± 25% do total

**FUNGICIDAS** – que combatem o aparecimento ou o desenvolvimento de fungos;

± 6% do total

**BACTERICIDAS** – controlam bactérias que se desenvolvem nas frutas e nas plantas;

**ACARICIDAS** – que combatem ácaros e aranhas;

**MOLUSCICIDAS** – que se usam contra lesmas e caracóis;

**NEMATODICIDAS OU NEMATICIDAS** – que actuam contra nemátodos;

**RODENTICIDAS** – que combatem ratos.

## CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS EM FUNÇÃO DO MODO DE ACÇÃO

**DE CONTACTO:** matam o organismo alvo atuando sobre as suas membranas celulares, enfraquecendo-as ou rompendo-as, o que resulta na perda dos constituintes celulares.

### A SUA MAIOR DESVANTAGEM:

São normalmente aplicados sobre as plantas, mantendo-se à sua superfície, pelo que são facilmente arrastados pela água da chuva.

**SISTÉMICOS:** são absorvidos pelas folhas ou pelas raízes e transportados através da seiva para toda a planta, ou então ingeridos pelo organismo alvo. Atuam ao nível dos **processos fisiológicos do organismo alvo** (e.g. divisão celular, formação de clorofila, desenvolvimento de tecidos, etc.) ou **ao nível do seu metabolismo** (e.g. respiração, atividade enzimática, fotossíntese, etc.).

### A SUA MAIOR DESVANTAGEM:

O risco de aparecimento de inimigos das culturas resistentes aos pesticidas é muito maior.

## EFEITOS DA UTILIZAÇÃO INCORRETA E EXAGERADA DE PESTICIDAS

- Aparecimento de fenómenos de **resistência** dos inimigos das culturas aos pesticidas;
- **Destruição de organismos úteis** não visados pelos tratamentos fitossanitários, como **polinizadores** (abelhas, etc.) e **auxiliares**;
- **Intensificação do ataque** de certos inimigos das culturas, como consequência dos fenómenos de resistência e da destruição de organismos úteis;
- **Aparecimento de novos inimigos das culturas**;
- **Fitotoxicidade** para a cultura, ou seja, a destruição das plantas cultivadas;

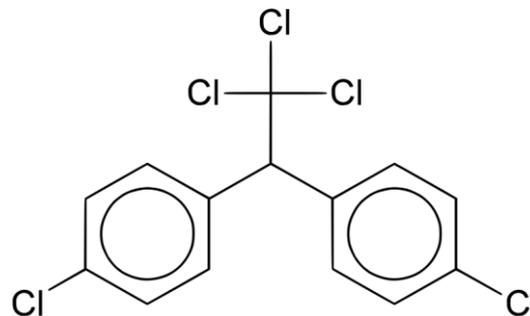
- **Poluição do ambiente:** contaminação de solos, de águas superficiais, de águas subterrâneas e dos próprios produtos agrícolas, com produtos químicos;
- **Acumulação biológica** à medida que caminhamos para o topo das cadeias alimentares;
- **Perigos para a saúde humana;**
- **Aumento dos custos da produção.**

Uma vez introduzidos no ambiente agrícola, os pesticidas estão sujeitos a vários processos que os podem:

- **eliminar,**
- **modificar em substâncias menos tóxicas;**
- **modificar em substâncias mais tóxicas, ou;**
- **transportar para compartimentos ambientais distintos daqueles onde foram introduzidos inicialmente.**

A utilização e dispersão de pesticidas no meio ambiente ocorreu principalmente nos **anos 50**, tornando-se num poluente omnipresente nos tecidos humanos e animais, nos solos e nas culturas, nas águas superficiais e subterrâneas.

O **DDT (dicloro-difenil-tricloroetano)**, molécula orgânica sintética, descoberta por Muller em 1939, utilizada como **INSECTICIDA**, é considerado o 1º pesticida moderno:

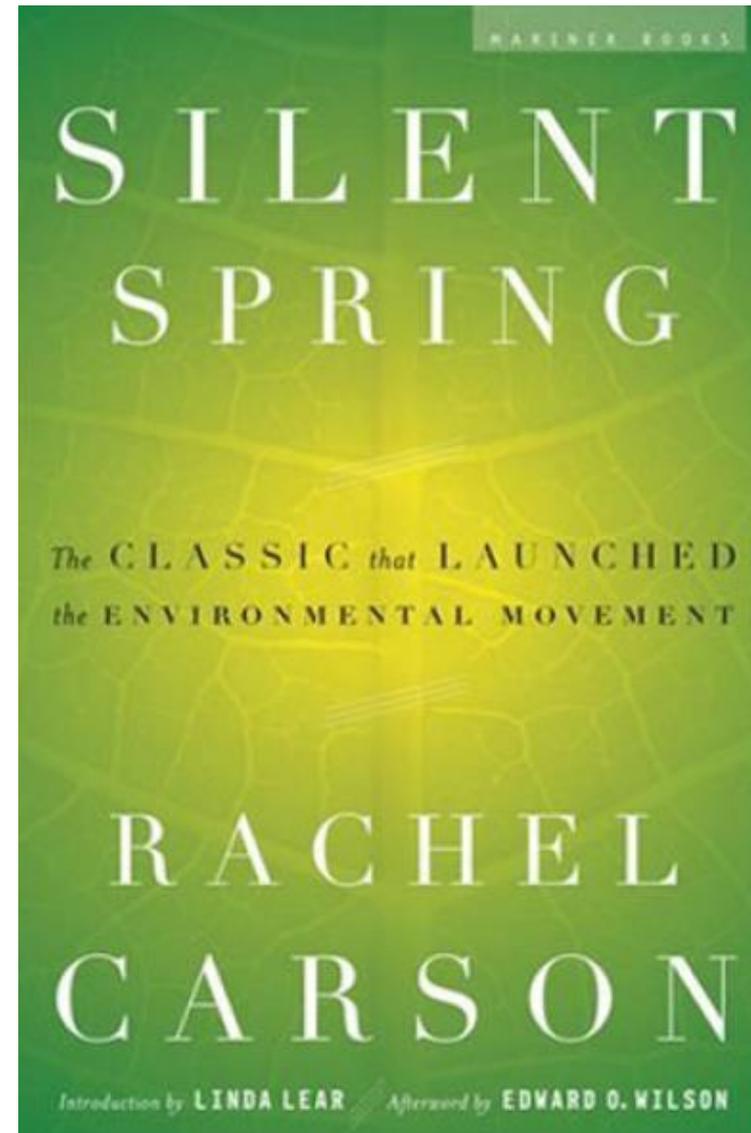


- **Inseticida** de baixo custo, com grande eficiência a curto prazo no combate a mosquitos, tendo permitido erradicar a **malária** em muitos Países.
- **Foi utilizado em larga escala**, apresentando, a longo prazo, efeitos prejudiciais à saúde humana e animal, como alertou a bióloga norte-americana **Rachel Carson**, no seu livro **Primavera Silenciosa**.

De acordo com Carson, o DDT pode provocar cancro em seres humanos e interfere com a vida animal, causando, por exemplo, o aumento de mortalidade entre os pássaros – atua como um **disruptor endócrino** (substância química que interfere no sistema hormonal, afetando o sistema endócrino).

O **DDT** faz parte do grupo dos **INSECTICIDAS ORGANOCLORADOS** (ex. **DDT, lindano, heptacloro**), que possuem uma biodegradabilidade baixa e uma elevada persistência, sendo tóxicos para aves e peixes.

Houve necessidade de restringir ou eliminar a sua utilização - **CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO** sobre os **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POP)**.



# SOLOS E CONSERVAÇÃO DE RECURSOS

## Tema III: Contaminação e Recuperação Ambiental

### CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO – POP

Foi organizada sob os auspícios do **Programa das Nações Unidas para o Ambiente (PNUA)**: foram concluídas, em Dezembro de 2000, as negociações relativas à Convenção sobre **Poluentes Orgânicos Persistentes (POP)**.

A Convenção, que entrou em vigor em 2004, estabelece um enquadramento, baseado no princípio da precaução, para a:

- **eliminação da produção, utilização, importação e exportação de doze POP prioritários,**
- o manuseamento em segurança e a **deposição permanente e eliminação** ou redução das libertações não intencionais de certos POP.

Para mais informação consultar <http://chm.pops.int/default.aspx> (Fonte: APA)

#### The 12 initial POPs under the Stockholm Convention

Initially, twelve POPs have been recognized as causing adverse effects on humans and the ecosystem and these can be placed in 3 categories:

- Pesticides: aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxaphene;
- Industrial chemicals: hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls (PCBs); and
- By-products: hexachlorobenzene; polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDF), and PCBs.

. Inseticidas organoclorados...  
. PCBs...  
. Dioxinas e furanos...



## The POPs

### What are POPs

All POPs listed in the Stockholm Convention  
The 12 Initial POPs  
The New POPs  
Chemicals proposed for listing under the Convention

- 1 - Permanecem inalteradas no ambiente durante longos períodos de tempo
- 2 – Grande dispersão geográfica.
- 3 - Acumulam-se em tecidos gordos dos organismos vivos.
- 4 – Muito tóxicas para humanos e vida selvagem.

## What are POPs?

**Persistent Organic Pollutants (POPs) are organic chemical substances, that is, they are carbon-based. They possess a particular combination of physical and chemical properties such that, once released into the environment, they:**

- remain intact for exceptionally long periods of time (many years);
- become widely distributed throughout the environment as a result of natural processes involving soil, water and, most notably, air;
- accumulate in the fatty tissue of living organisms including humans, and are found at higher concentrations at higher levels in the food chain; and
- are toxic to both humans and wildlife.

As a result of releases to the environment over the past several decades due especially to human activities, POPs are now widely distributed over large regions (including those where POPs have never been used) and, in some cases, they are found around the globe. This extensive contamination of environmental media and living organisms includes many foodstuffs and has resulted in the sustained exposure of many species, including humans, for periods of time that span generations, resulting in both acute and chronic toxic effects.

In addition, POPs concentrate in living organisms through another process called bioaccumulation. Though not soluble in water, POPs are readily absorbed in fatty tissue, where concentrations can become magnified by up to 70,000 times the background levels. Fish, predatory birds, mammals, and humans are high up the food chain and so absorb the greatest concentrations. When they travel, the POPs travel with them. As a result of these two processes, POPs can be found in people and animals living in regions such as the Arctic, thousands of kilometers from any major POPs source.

Specific effects of POPs can include cancer, allergies and hypersensitivity, damage to the central and peripheral nervous systems, reproductive disorders, and disruption of the immune system. Some POPs are also considered to be endocrine disruptors, which, by altering the hormonal system, can damage the reproductive and immune systems of exposed individuals as well as their offspring; they can also have developmental and carcinogenic effects.

Existem duas características dos **pesticidas (e dos contaminantes orgânicos de uma maneira geral)** que nos permitem avaliar **a sua persistência ambiental e a sua capacidade de acumulação em tecidos gordos**, que os identificam como POPs, e que são:

- **TEMPO DE MEIA VIDA ( $T_{1/2}$ )**
- **COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA  $K_{ow}$**

***TEMPO DE MEIA VIDA ( $T_{1/2}$ ) DE UMA SUBSTÂNCIA:*** *corresponde ao período de tempo necessário para que metade da quantidade original dessa substância seja degradada ou desativada.*

Quanto maior for o  $T_{1/2}$  de um contaminante orgânico, maior é a sua **PERSISTÊNCIA** no ambiente, sendo este um indicador da sua perigosidade.

Tabela – **Persistência ambiental de determinados compostos orgânicos**: o risco ambiental de poluição será superior para os químicos que apresentarem maiores persistências (Adaptado de Weil and Brady, 2017)

SUBSTÂNCIA ORGÂNICA	PERSISTÊNCIA NO SOLO
Inseticidas organoclorados (Ex. DDT, lindano, dieldrina)	3 – 20 anos
PCBs	2 – 10 anos
Herbicidas triazinas (Ex. atrazina e simazina)	1 – 2 anos
Herbicida glifosato	6 – 20 meses
Herbicidas com ácido benzoico (Ex. amiben e dicamba)	2 – 12 meses
Herbicidas com ureia substituída (Ex. diurão)	2 – 10 meses
Inseticidas neonicotinóides	1 – 8 meses
Cloreto de vinilo	1 – 5 meses
Herbicidas fenoxiacéticos (Ex. 2,4-D e 2,4,5-T)	1 – 5 meses
Inseticidas organofosforados (Ex. malatião)	1 – 12 semanas
Inseticidas carbamatos	1 – 8 semanas
Herbicidas carbamatos (Ex. barban e CIPC)	2 – 8 semanas

### INSECTICIDAS:

- Organoclorados (ex. DDT, lindano, heptacloro)
- Organofosforados (ex. paratião, malatião)
- Carbamatos (ex. carbaril, carbofurão).
- Neonicotinóides

**INSECTICIDAS ORGANOCLORADOS** possuem uma biodegradabilidade baixa e uma elevada persistência, sendo tóxicos para aves e peixes – houve necessidade de restringir ou eliminar a sua utilização.

**INSECTICIDAS ORGANOFOSFORADOS** são geralmente biodegradáveis e, como tal, menos suscetíveis de se acumular no solo e na água, são contudo comparativamente mais tóxicos para o homem (cuidado no uso).

**CARBAMATOS** são facilmente biodegradáveis e possuem uma toxicidade baixa para os mamíferos – são porém tóxicos para abelhas, outros insetos auxiliares e minhocas.

**NEONICOTINÓIDES** recentes, com estrutura semelhante à nicotina, afetam o sistema nervoso central dos insetos, muito solúveis em água – são tóxicos para abelhas, e exibem efeitos crónicos em organismos aquáticos.

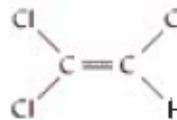
# XENOBIÓTICOS INDUSTRIAIS

Muito tóxico

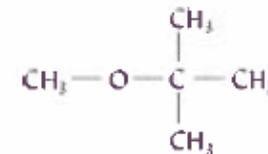


(um PCB)  
4',4' - Diclorobifenil

Solvente utilizado industrialmente



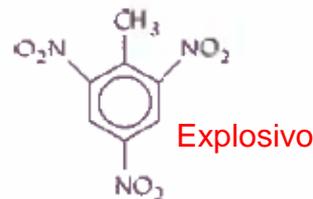
TCE  
Tricloroetileno



MTBe  
Metil butil terciário éter

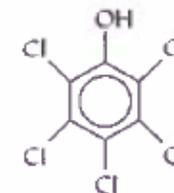


PAH  
Hidrocarboneto policíclico aromático



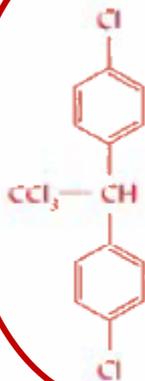
TNT  
Trinitrotolueno

Explosivo

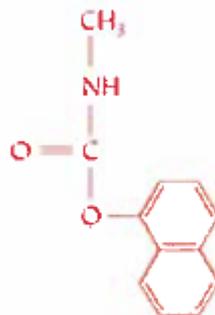


PCP  
Pentaclorofenol

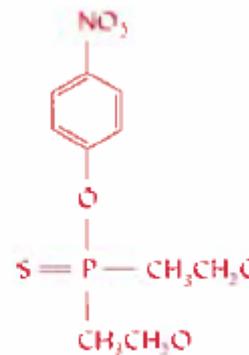
# INSETICIDAS



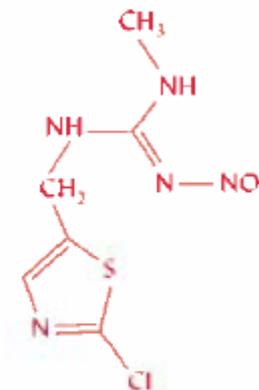
DDT  
(diclorodifeniltricloroetano)  
Hidrocarbonetos organoclorados



Carbaryl  
(Carbamatos)



Paratião  
(Organofosforados)

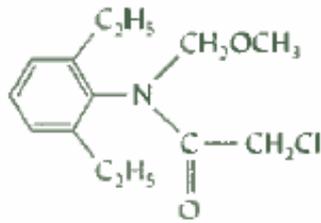


Clotianidina  
(Neonicotinóide)

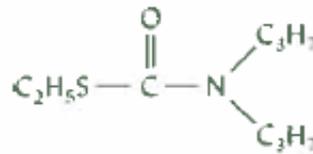
### HERBICIDAS:

- São a classe de pesticidas utilizados em **maior quantidade**.
  - Possuem um **elevado número de formulações** (ver p. seguinte), por exemplo as triazinas muito utilizadas no controlo de infestantes no milho).
  - A maioria dos herbicidas **é biodegradável e pouco tóxico para mamíferos**. Porém, alguns são bastante tóxicos para peixes, plantas e outros organismos aquáticos, fauna do solo, e outros organismos para os quais se desconhece o efeito (principalmente a sua toxicidade crónica);
  - **Glifosato**: é um dos herbicidas que foi/tem (?) sido mais utilizado. É não-seletivo, sendo muito questionável a sua utilização devido ao aparecimento de fenómenos de resistência, para além de que, o seu uso excessivo leva ao aparecimento de fenómenos de toxicidade crónica no ambiente.
- Muito solúvel e, por isso, pode **contaminar águas superficiais e subterrâneas**.

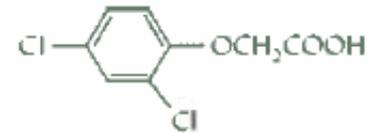
# HERBICIDAS



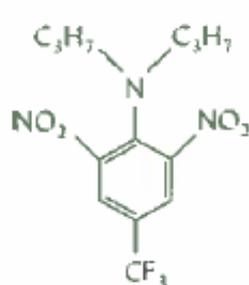
**Alacloro**  
(família da cloroacetanilida)



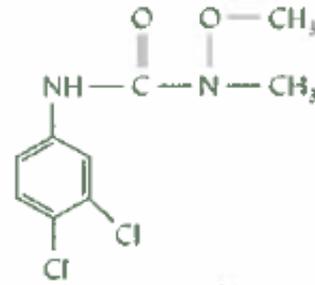
**EPTC**  
(carbamtioatos)



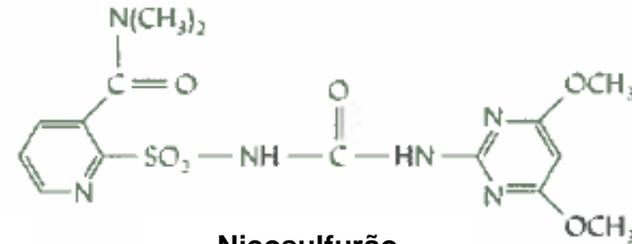
**2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)**  
(ácidos fenoxiacéticos)



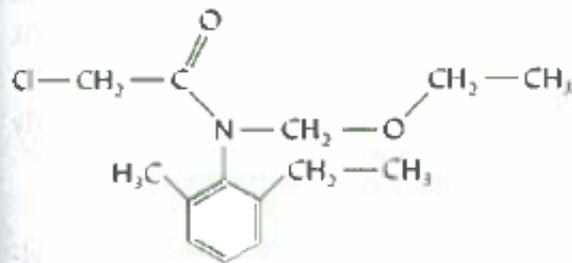
**Trifluralina**  
(Dinitroanilinas)



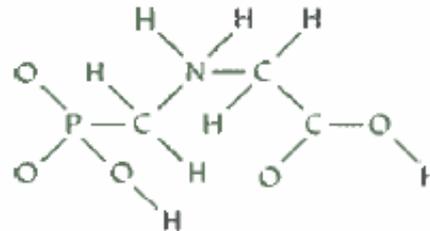
**Linurão**  
(Ureias substituídas)



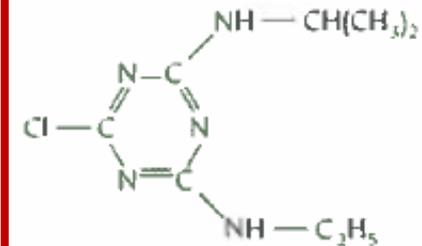
**Nicosulfurão**  
(Sulfonilureia)



**Acetocloro**



**Glifosato**



**Atrazina**  
(triazinas)

O  **$T_{1/2}$  dos pesticidas no sub-solo e nas águas subterrâneas** é, normalmente, muito superior ao seu  $T_{1/2}$  nos **solos superficiais** devido ao facto da actividade microbiana no solo decrescer rapidamente abaixo da zona radicular - as **condições de dissipação não são favoráveis**:

- + características de **anaerobiose** deste meio;
- + **baixo teor de partículas coloidais de argila e matéria orgânica** existentes no aquífero;
- + geralmente **a actividade microbiológica** é baixa na água subterrânea.

**Exemplo:** o herbicida **alacoloro** (no solo apresenta uma meia-vida de aproximadamente 15 dias, na água subterrânea pode atingir tempos de meia-vida superiores a 1500 dias).



PERGAMON

Water Research 37 (2003) 1055–1063

**WATER  
RESEARCH**

www.elsevier.com/locate/watres

## Pesticides in Portuguese surface and ground waters

M.J. Cerejeira<sup>a</sup>, P. Viana<sup>b</sup>, S. Batista<sup>a,\*</sup>, T. Pereira<sup>a,1</sup>, E. Silva<sup>a</sup>, M.J. Valério<sup>a</sup>,  
A. Silva<sup>a</sup>, M. Ferreira<sup>b</sup>, A.M. Silva-Fernandes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa Codex, Portugal

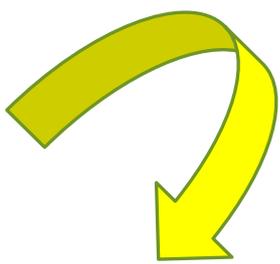
<sup>b</sup> Direcção Geral do Ambiente, Laboratório de Referência do Ambiente, Rua da Murgueira, Alfragide, 2720 Amadora, Portugal

Received 26 January 2001; accepted 4 October 2001

### Abstract

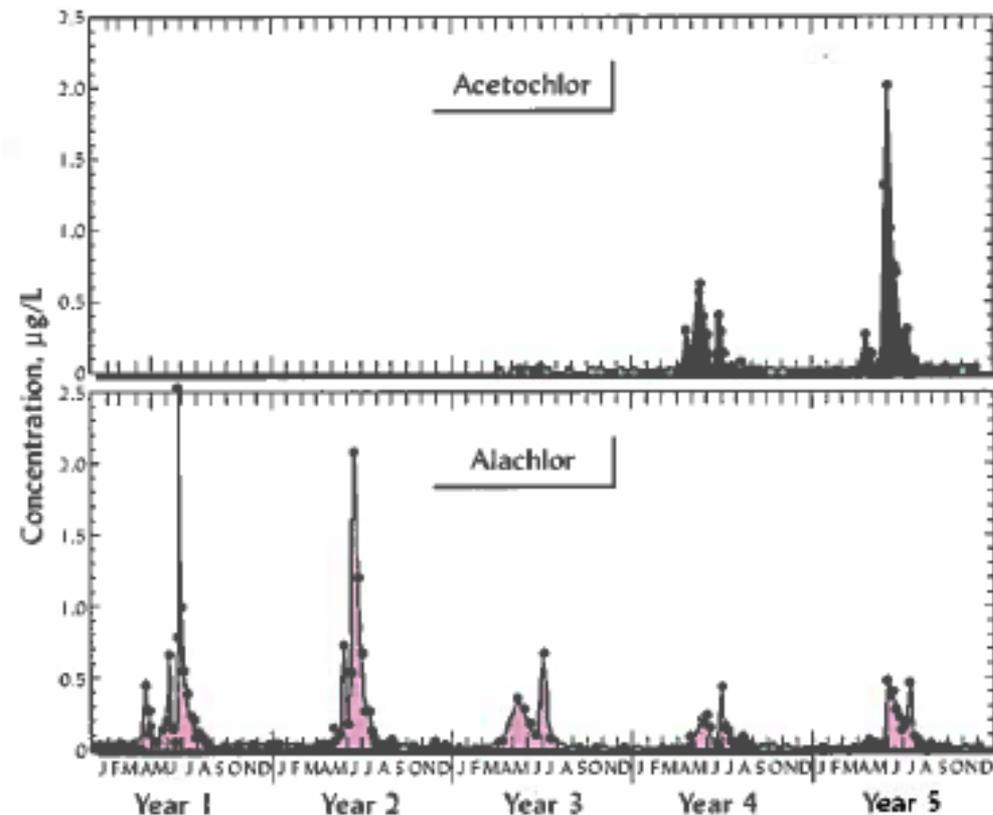
Pesticides used in Portuguese agricultural areas have been found in surface and ground waters. In the surface water collected in three river basins from 1983 to 1999, insecticides and herbicides were detected from the monitored pesticides, particularly atrazine, chlorfenvinphos (Z + E),  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan, lindane, molinate and simazine, reaching the maximum values, respectively, of 0.63, 31.6, 0.18  $\mu\text{g/L}$  ( $\alpha$ -endosulfan), 0.18  $\mu\text{g/L}$  ( $\beta$ -endosulfan), 0.24, 48 and 0.3  $\mu\text{g/L}$ . In the ground water collected from the wells of seven agricultural areas from 1991 to 1998, several monitored herbicides were detected: alachlor, atrazine, metolachlor, metribuzine and simazine, reaching the maximum concentration values of 13, 30, 56, 1.4 and 0.4  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The herbicides more frequently detected were atrazine (64%), simazine (45%) and alachlor (25%). Other than these, the monitored pesticides can be present in Portuguese surface and ground waters. Automated techniques are described.

**Keywords:** Pesticides; Surface water; Ground water



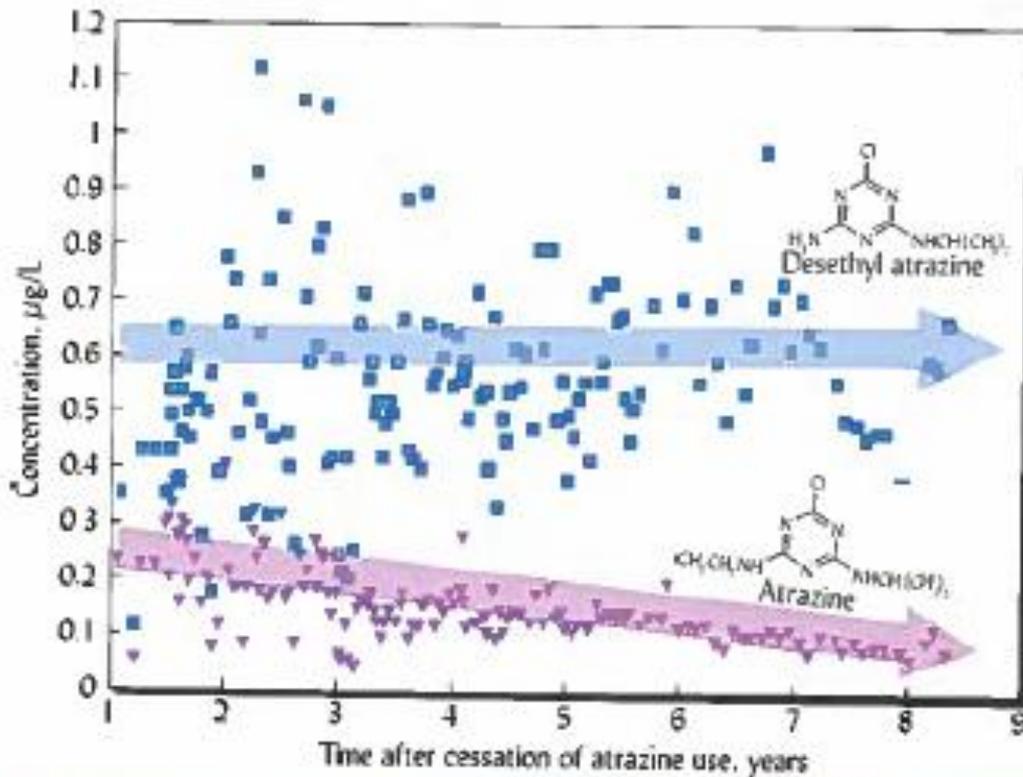
Os herbicidas mais frequentemente detetados em águas subterrâneas em Portugal (zonas agrícolas das Bacias do Tejo e Sado, 1991-1999) são a atrazina (64% das amostras), a simazina (45%) e o alacloro (25%) (Cerejeira et al., 2003)

Figura que ilustra a **conexão rápida e direta entre a utilização de um herbicida no solo (produção de milho nos EUA) e a sua concentração em águas superficiais:**



- O alacloro nas águas de um rio foi monitorizado durante 5 anos;
- A sua concentração nas águas tem um máximo de concentração em Junho, um mês após a sua aplicação;
- No final do 3<sup>o</sup> ano, o alacloro foi parcialmente substituído pelo acetacloro;
- É visível o aumento da concentração de acetacloro lixiviado para as águas e a diminuição da lixiviação do alacloro.

Figura que ilustra a **contaminação de água subterrânea nos 9 anos que se seguiram à interrupção da utilização de atrazina por agricultores em Brévilles (França):**



- A concentração da atrazina diminui gradualmente, mas a concentração do seu metabolito, a desethyl atrazine, não diminuiu;
- Ambos os compostos são muito solúveis em água, moderadamente móveis no solo, nas condições de pH daqueles solos;
- **Ambos os compostos provocam problemas de ecotoxicidade crónica.**

Por outro lado, a capacidade de acumulação de um contaminante orgânico em tecidos gordos pode ser quantificada por intermédio do valor do seu **COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA  $K_{ow}$** :

$$K_{ow} = C_o/C$$

Onde:

$C_o$  – concentração da substância em octanol;

$C$  – concentração da substância em água.

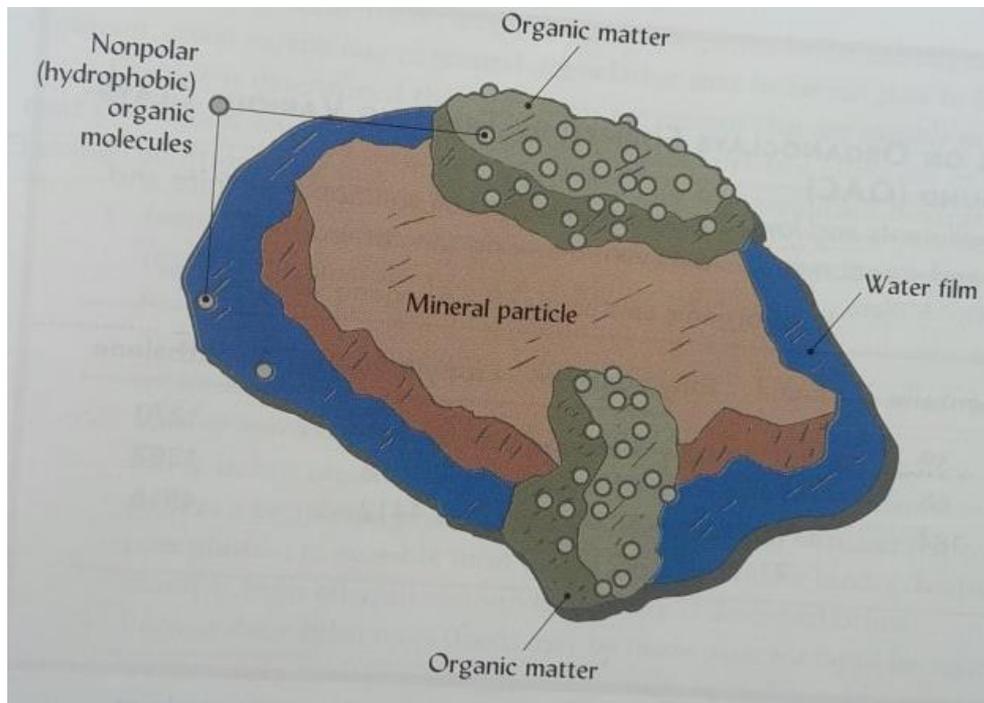
Este coeficiente pretende expressar as características de **HIDROFOBICIDADE** de determinada substância e a sua **afinidade com os lípidos**.

Este coeficiente pode assumir valores de  $10^{-3}$  a  $10^7$  (dez ordens de magnitude de diferença)!

Por vezes é utilizado o **log  $K_{ow}$** , sendo que, neste caso, variará entre -3 e 7

O valor do  $K_{ow}$  permite avaliar a tendência para a **bioacumulação de um composto** nos organismos vivos (porque se acumula nos seus tecidos adiposos).

Este parâmetro também permite avaliar a **tendência de retenção do pesticida nas camadas superiores do solo, uma vez que nos permite avaliar a sua capacidade de adsorção na matéria orgânica.**



Os colóides minerais no solo estão normalmente rodeados por uma camada, mais ou menos fina de moléculas de água.

Por isso, existe uma maior tendência para a adsorção dos contaminantes orgânicos (normalmente moléculas apolares e hidrofóbicas) ao húmus (colóides orgânicos) do solo, e não à sua parte argilosa.

### Valores de $K_{OW}$ baixos ( $K_{OW} < 10$ ): O COMPOSTO É HIDROFÍLICO (afinidade com a água):

- Baixa tendência para se dissolver em tecidos gordos;
- Menor tendência para a adsorção à matéria MO do solo.
- Maior tendência para a mobilidade e a lixiviação nos solos, podendo mais facilmente contaminar as águas.

### Valores de $K_{OW}$ elevados: O COMPOSTO É HIDROFÓBICO

- Maior **AFINIDADE PARA COM OS LÍPIDOS**, podendo sofrer **bioacumulação** nos organismos vivos, e **biomagnificação** ao longo da cadeia trófica;
- Maior tendência para a adsorção à MO do solo;
- Menor mobilidade no solo, a sua acumulação é feita nas camadas superiores do solo

## O COMPORTAMENTO DOS PESTICIDAS NO SOLO DEPENDE DE MUITOS FACTORES

- as propriedades físico-químicas do pesticida,
- as características do solo, como sejam a estrutura e a textura,
- teor em matéria orgânica,
- propriedades de adsorção,
- pH,
- teor de humidade,
- variedade e abundância das populações de seres vivos, em particular de microrganismos,
- agentes climáticos e
- operações culturais, como lavouras, gradagens e regas.

### UMA VEZ NO SOLO OS PESTICIDAS SOFREM:

#### PROCESSOS DE DISSIPACÃO BIÓTICOS:

- degradação microbiana
- absorção pelas plantas

#### PROCESSOS DE DISSIPACÃO ABIÓTICOS:

- volatilização
- arrastamento superficial
- lixiviação
- adsorção pelos colóides
- degradação química por hidrólise
- degradação química oxidação/redução
- degradação fotoquímica à superfície

Alguns destes **processos de dissipação** correspondem apenas a fenómenos de **transferência**, enquanto outros correspondem a processos de **degradação**.

**TRANSFERÊNCIA:** processos que recolocam os compostos orgânicos sem alterar a sua estrutura (e.g. movimento físico, a volatilização, a adsorção, a absorção, a lixiviação e a erosão);

Processo	Consequência	Factores
Transferência		
Movimento físico	Movimento do composto orgânico devido à acção do vento	Velocidade do vento; dimensão das partículas do composto orgânico; distância a objectos físicos.
Volatilização	Perda do composto orgânico devido a evapotranspiração através do solo, plantas ou ecossistema aquático.	Pressão de vapor; velocidade do vento; temperatura.
Adsorção	Remoção do composto orgânico por interacção com plantas, solo e sedimentos.	Tipo e teor de argila e de matéria orgânica.
Absorção	Extracção do composto orgânico pelas raízes das plantas ou ingestão animal.	Transporte através de membranas celulares; tempo de contacto e susceptibilidade.
Lixiviação	Deslocação do composto orgânico horizontal ou verticalmente pelo solo.	Teor de água; macroporos; textura do solo; teor e tipo de argila e de matéria orgânica; quantidade e intensidade de precipitação; irrigação.
Erosão	Movimentação do composto orgânico por acção da água ou vento.	Precipitação; velocidade do vento; tamanho das partículas de argila e de matéria orgânica com compostos orgânicos adsorvidos a essas partículas

**DEGRADAÇÃO:** processos que alteram a estrutura dos compostos orgânicos (e.g. degradação fotoquímica, microbiana, química e de metabolismo).

Degradação		
Fotoquímico	Colapso do composto orgânico por absorção de raios solares (ultravioletas).	Estrutura do composto orgânico, intensidade e duração da radiação solar: exposição.
Microbiano	Degradação do composto orgânico por microorganismos.	Factores ambientais (pH, humidade, temperatura); nutrientes; teor em matéria orgânica.
Químico	Alteração do composto orgânico por processos químicos tais como hidrólise e reacções redox.	Elevado e baixo pH, alguns factores como a degradação microbiana.
Metabolismo	Transformação química do composto orgânico após ser absorvido por plantas ou animais.	Capacidade de ser absorvido, metabolismo do organismo; interacções dentro do organismo.

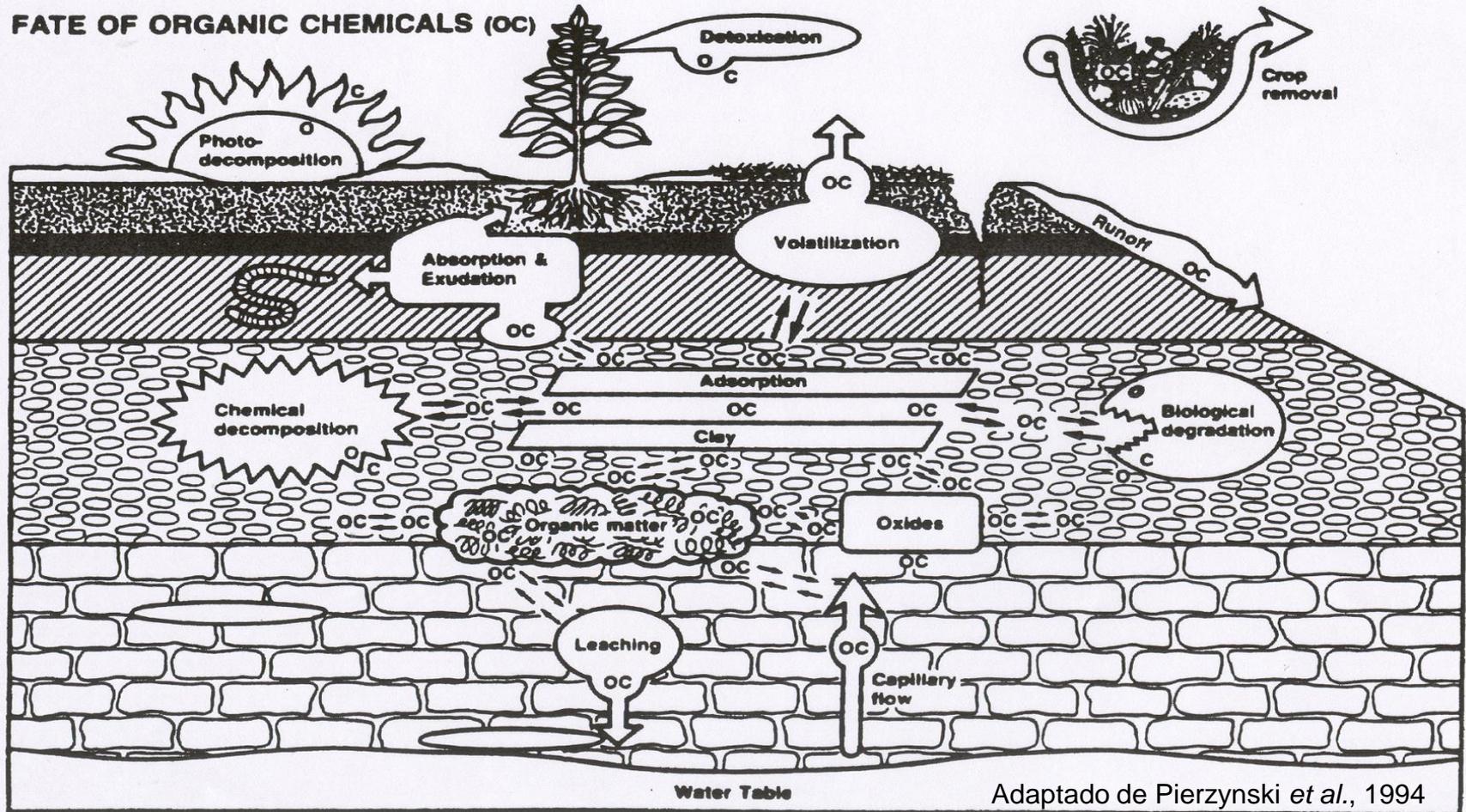
Os **MICROORGANISMOS** desempenham um papel preponderante no fenómeno da degradação dos pesticidas no solo.

### DESTINO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS (OC) NO SOLO

**PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA** MANTÊM A SUBSTÂNCIA INTACTA (OC)

**PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO** SEPARAM A MOLÉCULA DA SUBSTÂNCIA ORGÂNICA (O/C)

FATE OF ORGANIC CHEMICALS (OC)



Adaptado de Pierzynski et al., 1994

**NO SOLO:** os processos degradativos são essencialmente de **natureza biótica**, com especial relevância para a **biodegradação efectuada pelos microrganismos do solo**.

**NA ÁGUA E NO AR:** os fenómenos degradativos com maior relevância são de **natureza abiótica**, incluindo reacções de **fotólise, hidrólise, oxidação e redução**.

Parte do pesticida aplicado é **adsorvida** pelas partículas coloidais, quer de **minerais de argila**, quer de **matéria orgânica**.

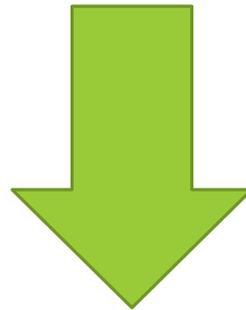
As **substâncias apolares** podem ficar retidas no solo, em maior ou menor escala dependendo da capacidade de adsorção do solo, a qual é controlada pela percentagem de carbono orgânico.

Os **catiões** podem ser adsorvidos às partículas coloidais do solo com carga negativa (minerais de argila, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos). Os **aniões** apresentam uma elevada capacidade de lixiviação.

A fracção de pesticida que está adsorvida, embora temporariamente indisponível, poderá sofrer **dessorção e provocar efeitos indesejáveis no ambiente - lixiviação**.

Os **MICROORGANISMOS** desempenham um papel preponderante no fenómeno da degradação dos pesticidas, devido:

- à sua abundância,
- diversidade de espécies,
- versatilidade catabólica,
- elevada atividade metabólica,
- capacidade de se adaptarem a uma diversidade de situações ambientais.



**A biorremediação surge como uma solução óbvia para solos contaminados com pesticidas (ver último capítulo)**

## É POSSÍVEL DIMINUIR A CONTAMINAÇÃO DO SOLO PELOS PESTICIDAS:

- usando pesticidas menos persistentes e apenas quando tal for indispensável;
- procedendo a rotações de culturas e à alternância de pesticidas;
- realizando estrumações e adubações adequadas, que podem conduzir ao aumento da adsorção e que estimulam a proliferação de microrganismos;
- procedendo a lavouras e gradagens, que aceleram várias formas de dissipação.



**Isto não é mais do que efetuar a biorremediação de solos contaminados com pesticidas (ver último capítulo)**

## COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO

Os **COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS** proporcionam mais de 90% do total mundial das necessidades energéticas, com o **petróleo** como principal fonte (59%).

O petróleo é constituído por dezenas de milhares de compostos diferentes de **HIDROCARBONETOS** que, após sucessivos processos de destilação fracionada, dão origem aos principais produtos: **GASOLINA, GASÓLEO, QUEROSENE, GÁS E LUBRIFICANTES**.

No petróleo bruto e óleos residuais também podem ser encontrados **METAIS** tais como o **VANÁDIO E O NÍQUEL**.



## FONTES DE CONTAMINAÇÃO COM PRODUTOS DERIVADOS DO PETRÓLEO

- ✓ Indústria petroquímica;
- ✓ Locais de armazenamento dos derivados de petróleo;
- ✓ Derrames em tanques ou condutas de armazenamento de combustíveis, muitos deles constituindo estruturas subterrâneas (muitas vezes provocados por defeitos de construção ou desgaste por corrosão);
- ✓ Derrames acidentais de combustíveis durante o transporte e o abastecimento de postos de venda de combustíveis;
- ✓ Derrames em postos de abastecimento de combustíveis.

**A principal preocupação que existe com o vazamento de combustíveis é o facto de poder ocorrer contaminação de aquíferos que são utilizados como fontes de abastecimento para a população.**

**REFINAÇÃO:**

destilação fracionada do petróleo.

Obtêm-se **hidrocarbonetos** com diferente número de átomos de C, peso molecular, densidade e pontos de ebulição diferentes:



Diminui nº de átomos de C

Diminui peso molecular

Diminui densidade

Diminui temperatura de ebulição

O peso molecular ( $n^{\circ}$  de átomos de C), densidade e ponto de ebulição dos hidrocarbonetos que contaminem o solo têm implicações ao nível do **método de tratamento escolhido na remediação**.

As **GASOLINAS** são constituídas por **hidrocarbonetos** e outros aditivos químicos, tais como o **álcool e éteres**. As gasolinas têm geralmente entre **4 a 10 átomos de carbono** por molécula, facto que lhes confere um **peso molecular baixo**, contribuindo esta característica para:

- uma elevada mobilidade,
- uma elevada volatilidade,
- uma baixa viscosidade, e
- uma moderada solubilidade na água.

Os **COMPOSTOS DE BTEX** (benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto, para e beta xilenos) são os mais frequentes nas gasolinas.

Devido às suas características de elevada volatilidade, solubilidade e de biodegradação, são os primeiros a desaparecer da fase livre de uma pluma de contaminação.

Os **PRODUTOS DE DESTILAÇÃO MÉDIA** (por exemplo: **gasóleo, querosene, jet fuel, fuel óleo leve**) correspondem a cerca de 500 compostos, que apresentam geralmente entre **9 a 20 átomos de carbono** por molécula.

Assim, o **peso molecular destes produtos é superior** ao das gasolinas e, a sua maior densidade contribui para propriedades tais como:

- uma menor mobilidade,
- uma menor volatilidade, e
- uma menor solubilidade na água.

Os **FUEL ÓLEOS PESADOS E LUBRIFICANTES** têm **mais de 14 átomos de carbono** facto que lhes confere características como:

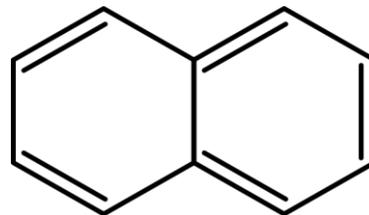
- elevada viscosidade,
- insolubilidade na água, e
- reduzida mobilidade e volatilidade.

Quanto **MAIOR O PESO MOLECULAR** destes produtos **MAIOR A SUA PERSISTÊNCIA** no ambiente e a “agressividade” dos métodos de tratamento necessários.

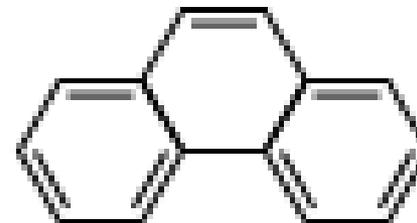
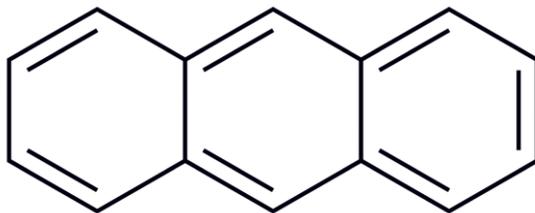
## CONTAMINANTES ORGÂNICOS

### COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAH)

A fusão de 2 anéis benzénicos dá origem a um produto – o **NAFTALENO**:



A junção de um 3º anel dá origem ao homólogo linear - o **ANTRACENO**, ou ao isómero ramificado **FENANTRENO**:

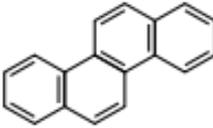
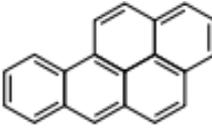
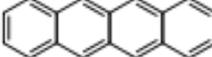
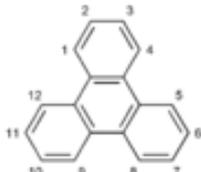
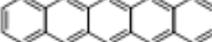


Embora estes compostos não se encontrem incluídos na definição de **PAH**, reservada para os **HOMÓLOGOS CONTENDO 4 OU MAIS ANÉIS BENZÉNICOS**, são muitas vezes inseridos neste grupo de substâncias.

### Exemplo de estruturas de outros PAH:

O número total de **PAH** é considerável, tendo em conta as permutações dos modos de fusão dos anéis e as várias posições possíveis para inserção de cadeias laterais.

O **benzo- $\alpha$ -pireno** é considerado o composto mais perigoso do grupo dos PAH, tendo uma vasta distribuição e sendo **FORTEMENTE CARCINOGÉNICO**.

Chrysene		Benzo[a]pyrene	
Pyrene		Coronene	
Corannulene		Naphthacene	
Triphenylene		Pentacene	

## ORIGEM NATURAL:

- Os PAH ocorrem em quantidades significativas em **DEPÓSITOS NATURAIS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**, encontrando-se em concentrações da ordem dos ng/g em óleos minerais e parafinas.
- A ocorrência de **FOGOS FLORESTAIS** dá origem à formação de PAH.



### ORIGEM ANTROPOGÉNICA:

**(1) PRODUÇÃO DE COQUE A PARTIR DE CARVÃO:** dá origem à emissão de quantidades elevadas de PAH. Os trabalhadores deste tipo de indústria encontram-se sujeitos a doses destes compostos muito acima do aceitável.

**(2) PRODUÇÃO DE NEGRO DE FUMO:** dá origem igualmente à emissão de quantidades elevadas de PAH que ficam adsorvidos na superfície das partículas de negro de fumo produzidas.

**(3) PIRÓLISE DE GASOLINA E COMBUSTÍVEIS LEVES NOS MOTORES DOS VEÍCULOS DE TRANSPORTE:** dá origem à formação de PAH devido ao fornecimento limitado de ar; em veículos não equipados com catalisador as emissões de **benzo- $\alpha$ -pireno** são da ordem dos 50  $\mu\text{g}/\text{km}$ , o catalisador reduz estas emissões para valores da ordem dos 0,05-0,3  $\mu\text{g}/\text{km}$ .

**(4) MOTORES DE AVIÃO** emitem, tipicamente, 10 mg de **benzo- $\alpha$ -pireno** durante cada minuto de operação. Principais constituintes das partículas emitidas: Pireno (18-105 ng/mg), fluoranteno (45-203 ng/mg) e benzo- $\alpha$ -pireno (1-7 ng/mg).

## DISTRIBUIÇÃO NO MEIO AMBIENTE:

Os PAH entram **NOS SOLOS E NO MEIO HÍDRICO SUPERFICIAL** através da:

- **deposição atmosférica** das fontes anteriormente mencionadas,
- **escorrências superficiais de pavimentos betuminosos (\*)**,
- **acidentes vários envolvendo o manuseamento de substâncias** contendo estes compostos.

**(\*)** Os picos de PAH dão-se, normalmente, durante as primeiras chuvadas após o período seco.

## NO INTERIOR DAS HABITAÇÕES:

Os seus ocupantes podem também encontrar-se expostos a emissões de PAH com origem em sistemas de aquecimento central a gás, lareiras, alguns alimentos como sejam as carnes gordas grelhadas no carvão e o fumo de tabaco.

## COMPORTAMENTO NO SOLO:

Os **PAH** são moléculas persistentes no solo, com **tempos de meia vida ( $T_{1/2}$ )** muito elevados (**são muito dificilmente degradados e apresentam uma volatilidade baixa**).

Composto	$T_{1/2}$ (anos)	Log $K_{ow}$
Antraceno	8	4,45
Fenantreno	15	
Fluoranteno	17	4,90
Pireno	18	4,88
Crizeno	28	6,61
benzo- $\alpha$ -antraceno	28	5,60
benzo- $\alpha$ -pireno	26	6,06

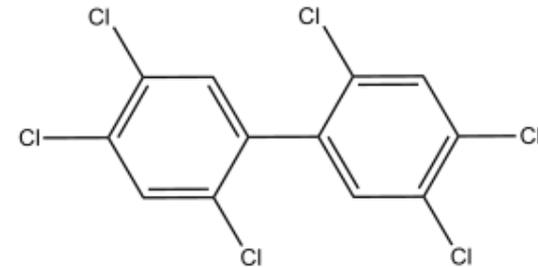
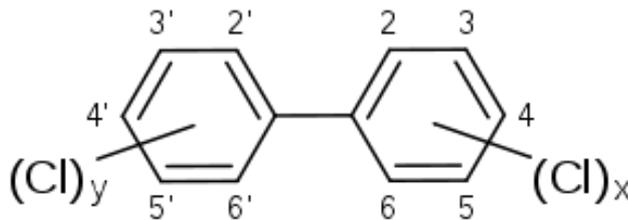
Tal como a maioria dos poluentes orgânicos, **os PAH são normalmente fortemente adsorvidos pela matéria orgânica (MO) do solo**.

Uma vez que a maior parte da MO do solo se encontra ao nível dos horizontes superficiais, existe uma tendência para que **estes poluentes se concentrem na camada superior do solo, permanecendo aí por longos períodos**.

## CONTAMINANTES ORGÂNICOS

### POLICLOROBIFENILOS (PCB) (OU BIFENILOS POLICLORADOS)

São um grupo de **hidrocarbonetos aromáticos clorados** (209 compostos químicos sintéticos, designados congéneres) de fórmula empírica  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , onde  $1 < n < 10$ .



Os **PCB** foram introduzidos industrialmente pela 1ª vez em 1929, tendo sido inicialmente incorporados em **tintas gráficas e outras tintas**.

Posteriormente, o seu uso foi alargado à produção de plásticos (como agentes amaciadores), como fluidos dieléctricos em transformadores e condensadores, em fluidos de transferência de calor, em óleos de corte, em lubrificantes hidráulicos, em pesticidas (prolongando o seu tempo de vida), adesivos, tintas e papel químico.

**Em termos de toxicidade, os PCB apresentam algumas semelhanças com o DDT (estão na lista dos primeiros 12 POPs).**

Os **PCB SÃO COMPOSTOS LIPOFÍLICOS** que se *acumulam nos tecidos* adiposos dos animais e que *bioacumulam ao longo da cadeia alimentar*.

Em 1977 a produção mundial de PCB praticamente cessou, mantendo-se contudo, até hoje, o problema da **destruição dos resíduos**.

A **destruição dos resíduos contendo PCB** tem que ser efetuada por incineração em condições adequadas de temperatura 1000-1200°C, com 3% de excesso de oxigénio, durante um tempo de residência de 1,5 a 2 segundos.

A combustão incompleta ou não controlada dos PCB pode levar à **formação de DIOXINAS e FURANOS**.

### LEGISLAÇÃO

*Dec.-Lei nº 277/99, de 23 de Julho:* “Os detentores devem tomar as medidas necessárias para garantir, logo que possível, a eliminação dos PCB usados e a descontaminação ou eliminação dos PCB e equipamentos que os contenham...”.

**CAUTION  
CONTAINS  
PCBs**

(Polychlorinated Biphenyls)

A toxic environmental contaminant requiring special handling and disposal in accordance with U.S. Environmental Protection Agency Regulations for disposal information contact nearest U.S. E.P.A. Office.

In case of accident or spill, call  
U.S. Coast Guard National Response Center  
**800-424-8802**

Also contact \_\_\_\_\_  
Tel. No. \_\_\_\_\_

**PCB  
CONTAMINATED  
ELECTRICAL EQUIPMENT**

The dielectric fluid in this equipment has been tested to determine the amount of Polychlorinated Biphenyl(s) (PCB content). We certify that based on the test sample, the fluid contained between 50 and 499 ppm of PCB and is therefore classified as PCB contaminated electrical equipment as defined in the August 25, 1982, Vol. 47 No. 165 of the Federal Register.



## COMPORTAMENTO NO SOLO

Os **PCB SÃO COMPOSTOS MUITO ESTÁVEIS**, não sendo degradados facilmente pelos microrganismos do solo → **compostos persistentes**.

Quanto maior o nível de substituição pelo cloro, mais estável é a molécula de PCB.

Embora as características físicas e químicas dos PCB sejam variáveis, os PCB **não são muito móveis nos solos**, encontrando-se **fortemente adsorvidos às partículas da MO** ( $\log K_{ow} = 6,04$ ) - **CARÁCTER LIPOFÍLICO (ou Hidrofóbico)**.

As partículas de MO onde os PCB se encontram adsorvidos podem ser arrastadas pelo vento (induzindo a volatilização) ou pela água (escoamento superficial) dispersando o contaminante.

Embora **SEMI-VOLÁTEIS**, as perdas por volatilização constituem a maior saída destes elementos do solo.

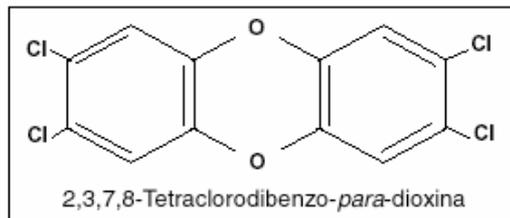
## CONTAMINANTES ORGÂNICOS

### DIOXINAS E FURANOS

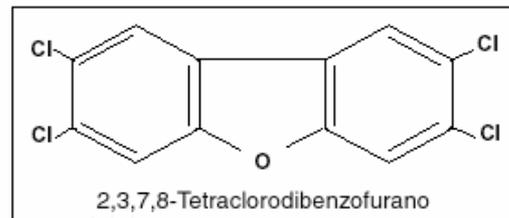
As **policlorodibenzidioxinas (PCDD)** e os **policlorodibenzofuranos (PCDF)** são grupos de 75 e 135 compostos, respectivamente.

A totalidade destes compostos é, normalmente, denominada de **PCDD/F** ou, mais correntemente, de **DIOXINAS**.

A estrutura básica das moléculas de PCDD e PCDF é constante, diferindo os membros do grupo (congêneres), no modo como os átomos de cloro se encontram posicionados nos oito pontos de ligação possível.



**2,3,7,8-TCDD**



**2,3,7,8-TCDF**

Os 17 congéneres mais tóxicos têm átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8, sendo a **2,3,7,8 – tetraclorodibenzo-*para*-dioxina (2,3,7,8-TCDD)** o composto mais tóxico alguma vez produzido.

As dioxinas são dos compostos mais tóxicos produzidos pelo Homem: pequenas doses que são necessárias para que se observem danos nos organismos, principalmente mamíferos.

Os **resultados das análises em termos de dioxinas** são, normalmente, dados de uma das três formas seguintes:

1. Reportados exclusivamente os resultados da **concentração da 2,3,7,8-TCDD**, composto mais tóxico (*pouco útil, porque nada diz relativamente à toxicidade da mistura presente*);
2. **2,3,7,8-TCDD equivalentes tóxicos (TEQ)**, calculados a partir das concentrações dos 17 congéneres mais tóxicos, em que a toxicidade da 2,3,7,8-TCDD é tomada como a unidade (*mais utilizada actualmente*);
3. **Concentração total de todas as dioxinas e furanos.**

### ORIGEM (“Byproducts”)

**Vários processos industriais podem gerar resíduos contendo dioxinas:**

- Produção, uso e incineração de PCB;
- Incineração de RSU (incluindo PVC);
- Incineração de resíduos perigosos;
- Processos de branqueamento de papel com cloro;
- Fundição de magnésio, níquel, sucata e aço;
- Reciclagem de fio de cobre;
- Refinação de petróleo;
- Processos de limpeza a seco usando percloroetileno;
- Produção de cloro por célula de mercúrio;
- Produção do monómero cloreto de vinil;
- Processos envolvendo clorofenóis e pentaclorofenóis;
- Produção de pesticidas: 2,4-D, 2,4,5-T, lindano;
- Processos envolvendo compostos organoclorados aromáticos e alifáticos.

Locais de **produção e deposição de clorofenóis, e resíduos de processos associados**, são responsáveis por alguns dos níveis de PCDD/F mais elevados alguma vez registados.

A área fabril da Indústria Química Spolana, na antiga Checoslováquia, é uma das mais contaminadas do mundo, embora a produção de clorofenóis só aí tenha ocorrido num período de 3 anos (entre 1965-1968).

A produção na Spolana cessou devido ao facto dos trabalhadores começarem a exibir **chloracne**.

Concentrações entre 0,6 e 2000 µg/kg (ppb) de 2,3,7,8-TCDD foram detectados nos resíduos produzidos, sendo os **níveis no solo da ordem das 24 mg/kg (ppm)**.

Embora a solubilidade dos PCDD/F seja baixa, os níveis de contaminação eram tão elevados que concentrações da ordem dos ng/L foram detectados nas águas subterrâneas.

## COMPORTAMENTO NO SOLO

As dioxinas são compostos **EXTREMAMENTE ESTÁVEIS** →  $T_{1/2}$  estimados para os PCDD/F nos solos entre 1 e 10 anos (**POPs**).

São compostos **SEMI-VOLÁTEIS E HIDROFÓBICOS**, sendo facilmente adsorvidos pela matéria orgânica e pelas partículas de argila do solo. Esta afinidade impede que as dioxinas sejam facilmente lixiviadas no perfil do solo ou biodegradadas.

As perdas de dioxinas no solo ocorrem principalmente por **VOLATILIZAÇÃO EM DETRIMENTO DA DEGRADAÇÃO**.

A **entrada de PCDD/F no organismo via solo** é, normalmente, considerada em 2º plano, quando comparada com a entrada por **via dos alimentos**.

Estes compostos são ingeridos pelos animais diretamente, **ingerido partículas de solo** (20 a 29%), ou através das **pastagens**.

Níveis de contaminação do solo de 1 ppb parecem ser suficientes para causar a contaminação do leite a níveis inaceitáveis.