

ADSORÇÃO DO DDT PELO BARRO*

DR. ERNEST PAULINI

Instituto Nacional de Endemias Rurais, Centro de Pesquisas de Belo Horizonte, Brasil

Foi observado por Downs, Bordas e cols. (1), no México, que havia grande variação no efeito residual do DDT em diferentes partes do país. Procurando explicar o fenômeno, êsses autores analisaram amostras de paredes de diversas localidades, e dos resultados analíticos tiraram a conclusão de que havia uma correlação entre o teor de óxido de ferro nas amostras e o seu poder desativante de DDT. Na base dêsses estudos foi lançada a hipótese de que o óxido de ferro seria o responsável pela desativação do DDT, produzindo uma decomposição catalítica do inseticida e reduzindo o seu poder residual. Barlow e Hadaway (2) fizeram estudos semelhantes aos de Downs e cols. com amostras de barro procedentes da Inglaterra e das colônias inglêsas; observaram que o DDT após ser adsorvido pelo barro penetrava, por difusão, nas camadas mais profundas, mas não sofria decomposição, pois lhes foi possível extraí-lo, quantitativamente, mesmo 12 meses após a sua aplicação. Resultados análogos aos dêstes investigadores foram obtidos pelos químicos da firma Geigy, na Suíça.

Em todos os países malarígenos há grande interesse em se conhecer qual a causa da maior desativação do DDT em certos tipos de paredes, qual a extensão das áreas em que tal fenômeno pode ocorrer e como prevení-lo. Por êsse motivo, a Seção de Malária da OMS solicitou, em 1953, a colaboração do Serviço Nacional de Malária, do Brasil para estudar êste problema, tendo, então, o Laboratório de Inseticidas do Instituto de Malariologia, no Rio de Janeiro, sido incumbido de iniciar as pesquisas nêste sentido. Os trabalhos foram iniciados em 1954, e, estão ainda em andamento. Em 1955, após

um entendimento verbal entre os representantes da V, e VI Zona da Repartição Sanitária Panamericana, amostras de barro, colhidas em duas localidades do Uruguai, foram enviadas pra o nosso laboratório e incluídas nêste estudo. Conforme êste entendimento nosso laboratório está disposto a fazer investigações sôbre a desativação de inseticidas pelos barros procedentes e enviados pelos outros países interessados nêste problema.

MATERIAIS

Amostras de barro foram colhidas em 9 municípios, de 7 Estados (tabela 1), em locais que serviram para fornecer material de construção para as casas, nas respectivas localidades. Duas amostras de barro procedentes do Uruguai foram remetidas pela Repartição Sanitária Panamericana, para que fossem incluídas neste estudo.

MÉTODOS

1. A análise química e mecânica do barro foi feita de acôrdo com os métodos do Instituto de Química Angrícola do Ministério da Agricultura.

2. O poder de adsorção das amostras para tetracloreto de carbono foi determinado pelo método de Barlow Hadaway (2), com a seguinte modificação:

- a) pesar aproximadamente 5 gramas de barro, em pequenas cubas feitas de folha de alumínio;
- b) secar a 50°C por 6 horas e guardar durante a noite em dessecador a vácuo sôbre ácido sulfúrico concentrado;
- c) pesar em balança analítica;
- d) transferir as cubas para um dessecador saturado com vapores de tetracloreto de carbono;
- e) após 24 horas, pesar novamente.

3. A adsorção do DDT pelo barro foi observada visualmente. Para tanto trataram-se as amostras de barro, após a determinação do

* Trabalho apresentado na VIII Reupião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, em Ouro Preto, 2-7 de julho de 1956.

TABELA 1.—*Procedência das amostras de barro.**

| No. da amostra | Localidade | Município | Estado |
|----------------|--------------------|-----------------|----------------|
| 1 | Cidade dos Meninos | Duque de Caxias | Rio de Janeiro |
| 2 | Botafogo | Macaé | Rio de Janeiro |
| 3 | Canal | Itaguaí | Rio de Janeiro |
| 4 | Itaciba | Cariacica | Espírito Santo |
| 5 | Farol | Maceió | Alagoas |
| 6 | Av. Cas-canga | Recife | Pernambuco |
| 7 | — | Divinópolis | Minas Gerais |
| 8 | — | João Pessoa | Paraíba |
| 9 | — | Salvador | Bahia |

* As amostras 10 y 11, respectivamente, são provenientes dos Municípios de Rivera e Montevideo, Uruguai.

poder de adsorção de tetracloreto de carbono, com uma suspensão de pp'-DDT a 0,1%, à razão de 1 g./m.² O inseticida na suspensão consistia de agulhas finas, uniformes, de tamanho médio, de 0,003 x 0,060 mm. As amostras foram observadas diàriamente em microscópio entomológico.

RESULTADOS

Em 4 amostras o desaparecimento dos cristais de DDT da superfície do barro deu-se em 2-3 dias (N^{os} 1, 2, 4, 5, e 9) (Fotos 1 a 3). Em 4 amostras a maioria dos cristais desapareceu em poucos dias, mas alguns grupos dêstes permaneceram visíveis até 50 dias (N^{os} 3, 6, 7 e 8). Em duas amostras o desaparecimento dos cristais foi lento e uniforme, e vários grupos ainda foram encontrados após 50 dias (N^{os} 10 e 11). De acôrdo com êstes resultados, classificámos as amostras da seguinte maneira:

- 1) barros altamente desativantes: Nos 1, 2, 4, 5, 9;
- 2) barros moderadamente desativantes: Nos 3, 6, 7 e 8;
- 3) barros não-desativantes: Nos 10 e 11.

Devemos observar que esta separação se traduz por uma escala contínua do mais alto ao mais baixo gráu, sem limites bem definidos. A caracterização dêstes 3 grupos é apresentada na tabela 2.

DISCUSSÃO

Barlow e Hadaway (2) demonstraram claramente que o desaparecimento dos cris-

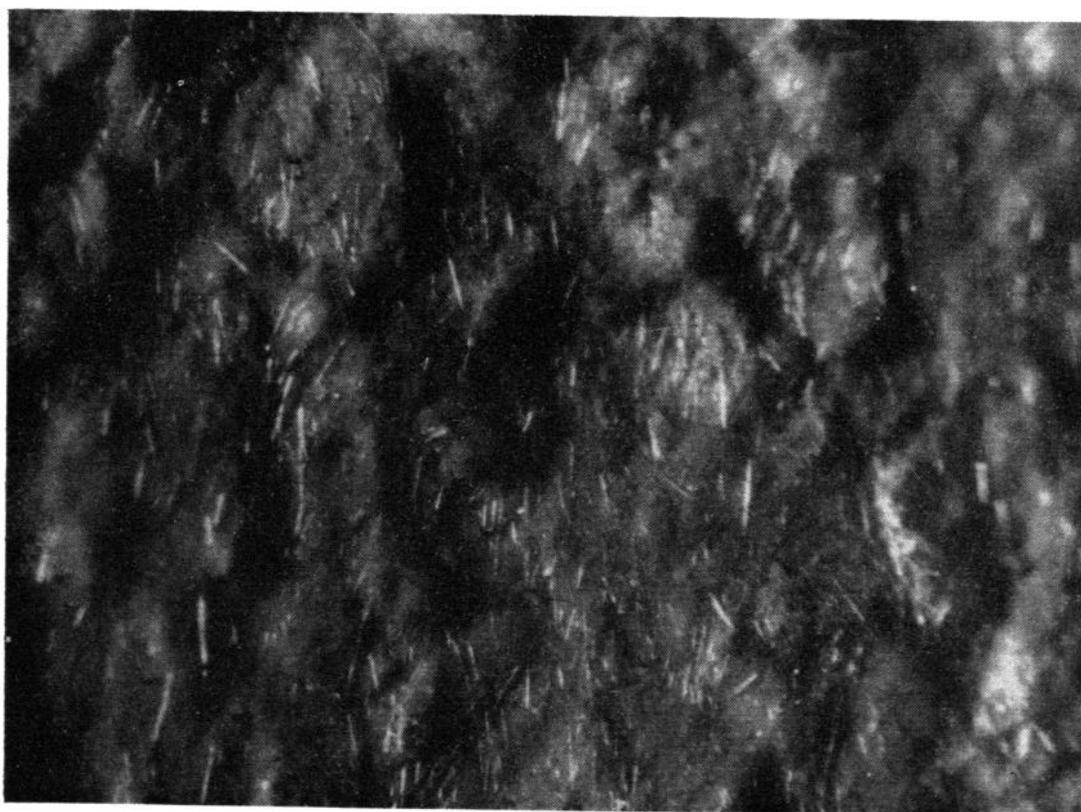
FIG. 1.—*Barro No. 1—DDT = 1g/m² (0 hora apos aplicação).*

FIG. 2.—Barro No. 1—DDT = $1g/m^2$ (24 horas após aplicação).

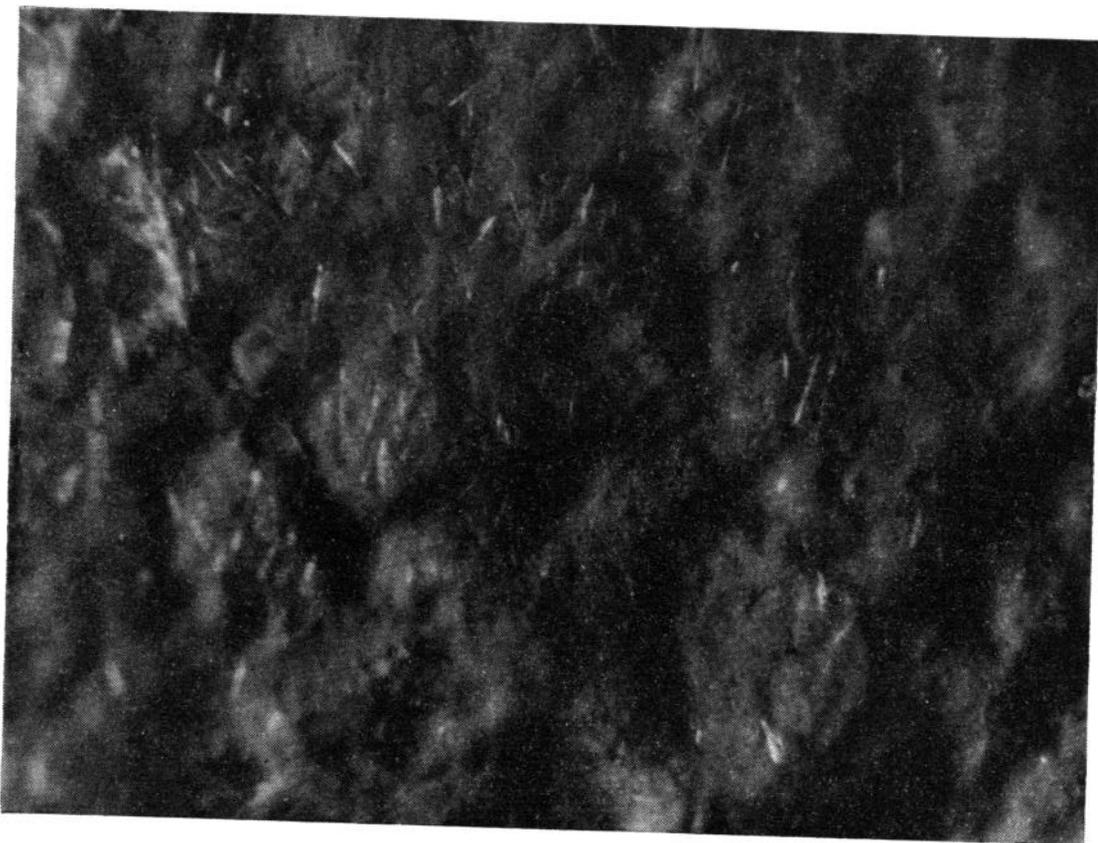
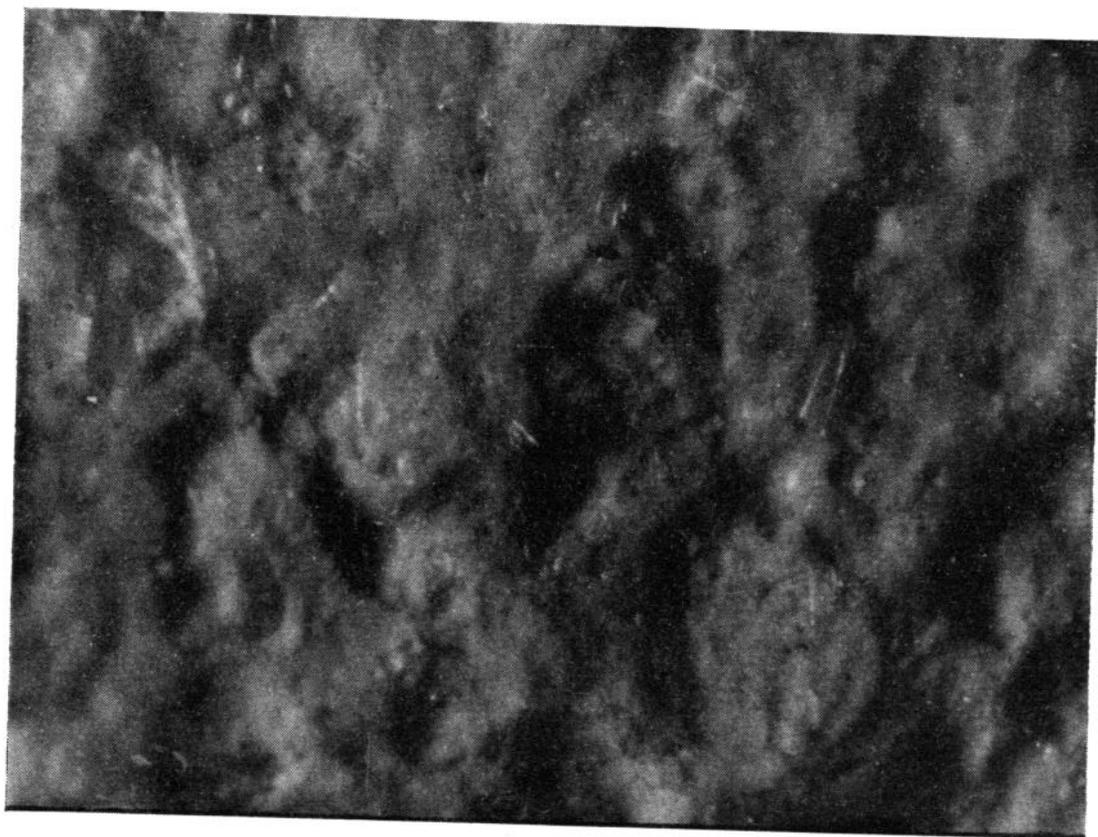


FIG. 3.—Barro No. 1—DDT = $1g/m^2$ (44 horas após aplicação).



tais de DDT, ou de outro inseticida de ação residual, das superfícies tratadas é devido a um fenômeno de adsorção e não a uma decomposição química. Esses autores já observa-

ram o paralelismo entre o poder desativante e o poder de adsorção do tetracloreto de carbono das amostras de barro; no entanto, reconheceram que o teste baseado na capaci-

TABELA 2

| Especificações | Grupos de barros | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | altamente desativantes 1º | moderadamente desativantes 2º | não-desativante 3º |
| Poder de adsorção para CCl ₄ da amostra original..... | 16-29% | 2-14% | 4-6% |
| Teor da fração coloidal | 31-64% | 11-30% | 20-28% |
| Poder de adsorção de CCl ₄ de fração coloidal. | 46-53% | 30-46% | 20-28% |
| Poder de adsorção de CCl ₄ da fração areia fina..... | 2-4% | 0,5-2% | 1-4% |
| Poder de adsorção de CCl ₄ da fração areia grossa | 0,1-1% | 0,1-0,2% | 1-2% |
| Teor de óxido de ferro da fração coloidal | 2,3-16,2% | 3,4-6,3% | 0,7-1,5% |
| Teor de sílica da fração coloidal | 3,4-10,8% | 9,3-16,2% | 13,6-20% |

dade adsorvente para substâncias não-polares é capaz de demonstrar somente barros altamente desativantes. A respeito do componente do barro, responsável pelo poder desativante, êsses autores mantiveram a hipótese de Downs e col. "it seems most likely that it is the iron oxide fraction which is the active agent in lateritic soils".

O primeiro objetivo, desde o início de nossos trabalhos, foi determinar o componente ou componentes do barro responsável ou responsáveis pela adsorção do DDT. Considerando-se que a desativação do DDT é, praticamente, processo físico-químico, fez-se a separação do barro nas seguintes frações:

1. Areia grossa (2,0 a 0,2 mm);
2. Areia fina (0,2 a 0,002 mm);
3. Coloides (partículas menores que 0,002 mm).

Com cada uma dessas frações foi feito o teste de adsorção para tetracloreto de carbono. Os resultados demonstraram definitivamente que a fração coloidal possui o maior poder de adsorção. A diferença entre os valores da areia fina e os dos coloides sugeriu que a capacidade adsorvente das amostras originais depende, praticamente, apenas de seu teor em coloides e da adsorção específica dêste. Para testar esta hipótese, calculámos os valores do poder de adsorção e

os comparámos com os dados obtidos experimentalmente (tabela 3).

Dos dados apresentados na tabela 3 torna-se evidente que são dois os fatores que determinam o poder de adsorção do barro: primeiro, o teor de colóides mineirais; e, segundo, a capacidade de adsorção específica de fração coloidal. Êste segundo fator variou, nas amostras analisadas, entre 15 e 53%. Não sabemos ainda se esta variação depende da distribuição do tamanho ou da estrutura coloidal das partículas.

As observações visuais forneceram também evidência de que a fração coloidal tem o maior poder de adsorção para o DDT. Ao microscópio foi possível distinguir os grãos

TABELA 3.—Capacidade de adsorção das amostras de barro.

| No. da amostra | % dos coloides | Adsorção específica | Capacidade de adsorção do barro | | |
|----------------|----------------|---------------------|---------------------------------|-----------|-----------|
| | | | calculada | observada | diferença |
| 1 | 64 | 53 | 33,8 | 29 | 4,8 |
| 5 | 60 | 47 | 28,2 | 24 | 4,2 |
| 2 | 56 | 51 | 28,5 | 26 | 2,5 |
| 9 | 36 | 50 | 18,0 | 17 | 1,0 |
| 4 | 31 | 46 | 14,2 | 16 | 1,8 |
| 8 | 30 | 46 | 13,8 | 14 | 0,2 |
| 7 | 30 | 30 | 9,0 | 12 | 3,0 |
| 3 | 21 | 44 | 9,2 | 10 | 0,8 |
| 6 | 11 | 33 | 3,6 | 2 | 1,6 |
| 11 | 28 | 15 | 4,2 | 4 | 0,2 |
| 10 | 20 | 24 | 4,8 | 6 | 1,2 |

de areia dos aglomerados de matéria coloidal na superfície de barro; os cristais de DDT depositados sobre partículas de areia (quartzo, mica, etc.) permaneceram visíveis por muitas semanas, enquanto que os depositados sobre material coloidal desapareceram rapidamente.

A composição química da fração coloidal parece indicar que os barros desativantes têm maior percentual de óxido de ferro e menor de sílica que as amostras não-desativantes. No entanto, a correlação não é perfeita, pois encontramos amostras com baixo teor de ferro entre os barros desativantes e vice-versa.

Um valor mais característico foi encontrado quando calculámos os índices de laterização, como é costume fazer-se nas análises de solo (3). Este índice mostra a relação entre o número de moléculas de sílica e todos os sesquióxidos presentes na fração coloidal: $S_{af} = SiO_2/2 \times AlFeO_3$. Índice (S_{af}) menor que um (1) representa laterização, isto é, decomposição adiantada dos minerais do solo, grande lixiviação dos componentes básicos, provocando empobrecimento no teor de sílica; e acumulação de óxidos de ferro e alumínio. Entre as 5 amostras desativantes encontramos 4 com S_{af} menor que um. O barro N° 5, embora altamente desativante, deu um índice de 3,2, representando assim solo não laterítico. As amostras do grupo moderadamente desativante e as do grupo não-desativante também não são lateríticas, pois o S_{af} varia de 2,29 a 3,24.

Na base destas observações podemos prever que os barros provenientes de solos lateríticos vão mostrar elevado poder desativante, enquanto que os de solos não-lateríticos vão adsorver o DDT mais lentamente. É nossa opinião que nos processos de laterização do solo a desintegração das partículas mineirais determina um alto teor de colóides, constituídos em grande percentagem de óxidos de ferro e alumínio. No entanto, podem ser encontradas amostras de terra que têm alto teor de colóides sem ser lateríticas. Estes barros são geralmente de cor clara ou cinza, com baixo teor de ferro. Barros

dêste tipo já foram observados por Barlow e Hadaway, que entretanto não puderam explicar o seu alto poder desativante. O reconhecimento da correlação explica, de maneira simple e fácil, todos os fenômenos observados, sem a necessidade de admitir-se adsorção específica pelos óxidos de ferro ou de alumínio, nem uma decomposição química do DDT pela ação catalítica do ferro.

Uma série de observações feitas com DDT depositado sobre carvão ativo, sílica-gel e óxihidrato de ferro, $Fe(OH)_3$, deu o seguinte resultado:

| Material | Poder de adsorção de CCl_4 | Desaparecimento do DDT em dias |
|------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Carvão ativo | 85% | 2 |
| Sílica-gel | 82% | 2 |
| $Fe(OH)_3$ | 2% | mais de 60 |

Podemos observar que o ferro não teve nenhum poder de adsorção e que os cristais de DDT permaneceram inalterados durante mais de 2 meses, enquanto os dois outros productos, sem ferro mas com elevada capacidade de adsorção, desativaram o DDT em 48 horas. Estas provas indicam, também, que a desativação do DDT é um processo físico-químico e depende só da superfície ativa com que os cristais entraram em contato.

CONCLUSÕES

1. O desaparecimento de cristais de DDT de superfícies sólidas é comparável ao fenômeno de adsorção do tetracloreto de carbono isto é, quanto maior for o poder desativante do barro para o DDT tanto maior será o seu poder de adsorção de tetracloreto de carbono.
2. A fração coloidal mineral do barro é o componente responsável pelo poder de adsorção das amostras;
3. O poder desativante e o de adsorção do barro em relação ao DDT aumentam proporcionalmente com o teor de colóides mineirais;
4. O teor de ferro não tem relação directa com o maior ou menor poder desativante do barro, mas servirá apenas para indicar, em

companhia do teor de sílica e alumínio, o grau de laterização dos solos, visto que geralmente o seu aumento corresponde ao da percentagem dos coloides minerais do solo.

RESUMO

O autor estudou 11 amostras de barro de diferentes procedências e observou que:

1. O desaparecimento dos cristais de DDT das superfícies sólidas e porosas é comparável ao fenômeno de adsorção de tetracloreto de carbono;

2. A fração coloidal do barro é responsável pelo poder de adsorção, tanto em relação ao tetracloreto de carbono quanto ao DDT;

3. O poder de adsorção do barro é proporcional a seu teor de coloides;

4. O teor de ferro no barro não é responsável diretamente pelo poder desativante deste, servindo apenas como indicador do grau de laterização do solo;

5. Os barros procedentes de solos lateríti-

cos, geralmente, têm alto poder de adsorção e de desativação, devido ao alto teor de coloides, embora solos não lateríticos também possam possuí-los.

AGRADECIMENTOS

O A. agradece ao Dr. Sergio R. Reis pela colaboração nas análises químicas das amostras e ao Sr. Alvaro Gomes da Costa pelo preparo das microfotografias.

REFERENCIAS

- (1) Hadaway y Barlow; Downs, G. W.; Bordas, E.; Navarro, L.: Duration of residual DDT deposits on adobe surfaces. *Science*, 114: 259-262, 1951.
- (2) Barlow, F., y Hadaway, B. A.: Studies on aqueous suspensions of insecticides. Part V—The sorption of insecticides by soils. *Bull. Entom. Research*, 26: 547-559, 1955.
- (3) Setzer, José: Os solos do Estado de São Paulo. Inst. Brasileiro de Geografia e Estatística. Pub. No. 6, 1949.

SORPTION OF INSECTICIDES BY MUD WALLS (*Summary*)

A study was presented on 11 soil samples used for construction purposes in order to find some explanation for the rapid sorption which takes place when DDT or other insecticides of residual action were deposited on these mud surfaces. It was demonstrated that:

1. The sorption of the crystals of DDT by solid and porous surface is comparable to the sorption of carbon tetrachloride by the same material;

2. The colloidal fraction of the mud is responsible for the observed sorption property;

3. The sorption capacity of the mud is in proportion with its colloid content;

4. The iron oxide content of the mud is not responsible in a direct way for the activity but only indicates the lateritic grade of the soil;

5. Mud taken from a lateritic soil usually has pronounced activity, but only due to its high colloid content what non-lateritic soils also may have.