

ANÁLISE TEMPORAL DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE MICROPOLUENTES E DESTINO AMBIENTAL DA FLUOXETINA NO RIO PARANAPANEMA - SP

Gabriela de Souza Freitas¹

Mariana Sayako²

Maria Julia Matos Ortiz³

Marcela Prado Silva Parizi⁴

Recursos hídricos e qualidade da água

Resumo

Este estudo avaliou o potencial de degradação fotoquímica do rio Paranapanema, no estado de São Paulo, com foco na geração de espécies reativas intermediárias (RIs), como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}^*$). A partir de dados da CETESB, referentes ao período de 2000 a 2020, foram realizadas simulações matemáticas utilizando o modelo APEX para calcular as concentrações de RIs e o tempo de meia-vida de fármacos, como a fluoxetina. As concentrações observadas variaram de $2,06 \times 10^{-17}$ a $1,57 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ para as diferentes espécies reativas, sendo mais elevadas nos pontos P1 e P2 ao longo de todo o período analisado. O tempo de meia-vida da FLX variou de 5,93 a 7,71 dias em 2022. Os resultados sugerem que esses pontos possuem maior potencial de atenuação fotoquímica, favorecendo a degradação de micropoluentes. Este estudo contribui para o entendimento da persistência de poluentes orgânicos em corpos hídricos e oferece subsídios para a análise de estratégias de mitigação ambiental.

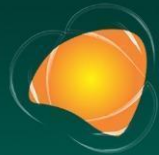
Palavras-chave: Fotoquímica, espécies reativas intermediárias, micropoluentes, rio Paranapanema.

¹ Mestranda em Ciências de Materiais (POSMAT) – UNESP, Presidente Prudente, SP. g.freitas@unesp.br

² Graduada de Engenharia Ambiental – UNESP, Presidente Prudente, SP. mariana.sayako@unesp.br

³ Graduada de Engenharia Ambiental – UNESP, Presidente Prudente, SP. mj.ortiz@unesp.br

⁴ Prof. Dra. da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente, SP. marcela.prado@unesp.br



INTRODUÇÃO

A degradação de micropoluentes, como pesticidas, em ambientes aquáticos está diretamente associada à sua cinética de transformação, que resulta de processos bióticos e abióticos. Dentre as vias abióticas, os processos fotoquímicos destacam-se como o principal mecanismo de remoção de poluentes orgânicos persistentes. Esses processos envolvem tanto a fotólise direta quanto a indireta (Carena *et al.*, 2019).

A fotólise direta ocorre quando o micropoluento absorve diretamente a luz solar (Lastre-Acosta *et al.*, 2019). No entanto, essa via é eficaz apenas quando há uma sobreposição significativa entre o espectro de absorção do poluento e o espectro de emissão da luz solar (Hensen *et al.*, 2019). Vione *et al.* (2015) descrevem que, inicialmente, o composto encontra-se em seu estado vibracional fundamental. Com a absorção de um fóton, a molécula é excitada para um estado vibracional superior, o que pode resultar na sua fragmentação, desencadeando a transformação do poluento.

Na fotólise indireta, a radiação solar é absorvida por compostos fotoativos presentes na água, chamados fotossensibilizadores (Vione *et al.*, 2015). Estes fotossensibilizadores facilitam a formação de espécies reativas intermediárias (RIs), como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}^*$). Essas RIs, geradas a partir de compostos como nitrato, nitrito, bicarbonato e carbonato, são altamente reativas e podem interagir com micropoluentes, promovendo sua degradação (Hensen *et al.*, 2019).

A quantificação dessas espécies reativas em corpos d'água é crucial para avaliar a persistência dos micropoluentes nos ambientes aquáticos (Vione *et al.*, 2015). Parâmetros como as concentrações de nitrito, nitrato, carbonato, bicarbonato e matéria orgânica cromofórica são fundamentais para entender a dinâmica dessas reações e o potencial de degradação fotoquímica nos ecossistemas hídricos. Vione e Scozzaro (2019) enfatizam que as reações fotoquímicas são a principal via de degradação de poluentes orgânicos persistentes.



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

O rio Paranapanema, tem sua nascente na divisa entre São Paulo e Minas Gerais e deságua no rio Paraná, é um dos principais corpos hídricos do Pontal do Paranapanema. Sua importância ecológica e econômica é notável, especialmente devido ao uso intensivo de suas águas para irrigação agrícola, pesca e geração de energia hidrelétrica. A região é conhecida pelo cultivo de cana-de-açúcar, uma atividade que gera grande quantidade de agroquímicos, os quais, por meio da lixiviação, chegam aos corpos d'água. Freitas *et al.* (2024) caracterizaram as águas superficiais de rios do Pontal do Paranapanema a fim de determinar o potencial de atenuação fotoquímica em diferentes estações do ano.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) monitora parâmetros químicos de diversos corpos hídricos, incluindo o rio Paranapanema. Foram analisados dados do período de 2000 a 2020, visando avaliar o potencial de geração de RIs nesse rio. Com base nessas informações, o modelo matemático APEX (*Aqueous Photochemistry of Environmental-Occurring Xenobiotics*), desenvolvido por Bodrato e Vione (2014), foi utilizado para calcular a geração potencial de RIs, além de estimar o tempo de meia-vida da atrazina e de outros compostos no rio Paranapanema.

A fluoxetina (FLX) é um fármaco amplamente utilizado no tratamento de distúrbios depressivos e ansiosos, pertencente à classe dos inibidores seletivos da recaptação de serotonina (ISRS). No entanto, devido ao seu elevado consumo e excreção parcial inalterada pelo corpo humano, esse composto frequentemente é detectado em corpos d'água, tornando-se um micropoluente emergente de relevância ambiental. Estudos indicam que a fluoxetina pode causar efeitos adversos em organismos aquáticos, mesmo em concentrações muito baixas, influenciando comportamentos, reprodução e a fisiologia de espécies sensíveis (Camal *et al.*, 2022).

Do ponto de vista da degradação ambiental, a FLX é relativamente persistente em corpos d'água, e sua remoção por métodos convencionais de tratamento de esgoto tem mostrado ser limitada. Isso torna os processos de degradação naturais, como a fotodegradação, essenciais para sua eliminação em ambientes aquáticos. A fotólise direta da fluoxetina é menos eficaz, devido à baixa absorção de luz solar pelo fármaco. No entanto, o processo de fotólise indireta pode desempenhar um papel significativo, em que espécies



reativas intermediárias podem oxidar a fluoxetina, promovendo sua degradação (Petrie *et al*, 2016).

Estudos prévios têm mostrado que a degradação da fluoxetina em águas naturais é favorecida na presença de íons nitrato e de matéria orgânica cromofórica dissolvida, que atuam como sensibilizadores fotoquímicos. Isso evidencia a importância de analisar as condições ambientais, como a presença de CDOM e as concentrações de RIs, para avaliar o potencial de remoção da fluoxetina em diferentes corpos hídricos. O monitoramento da persistência de fármacos como a fluoxetina e a investigação de suas rotas de degradação são cruciais para entender seus impactos ecológicos e desenvolver estratégias mais eficazes para sua remoção em sistemas aquáticos (Petrie *et al*, 2016).

Este estudo contribui para o conhecimento referente a persistência de micropoluentes em corpos hídricos, além de possibilitar a análise temporal do potencial de geração de RIs no rio Paranapanema, assim como o tempo de meia-vida da fluoxetina no rio.

METODOLOGIA

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) realiza o monitoramento de parâmetros químicos em corpos hídricos, como o rio Paranapanema, e disponibiliza esses dados por meio de relatórios periódicos (CETESB, 2020). Com base nesses relatórios, foram obtidos os valores de pH, concentração de nitrato, nitrito e carbono orgânico total para quatro pontos ao longo do rio Paranapanema, abrangendo o período de 2000 a 2021. A Figura 1 compreende a bacia hidrográfica do rio Paranapanema com os pontos de amostragem da CETESB.

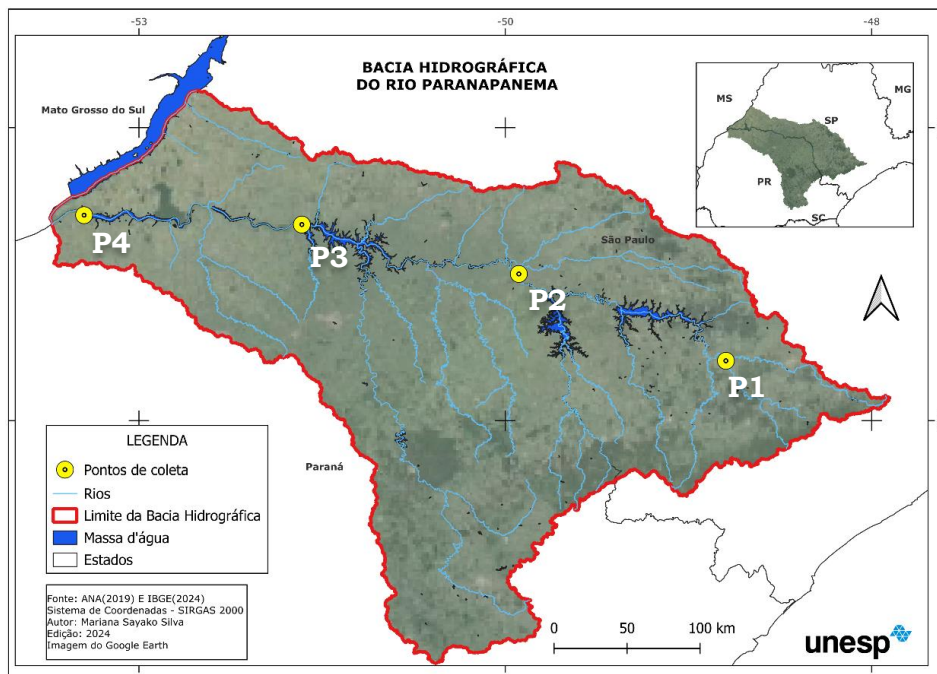
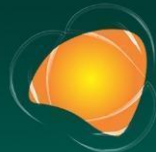


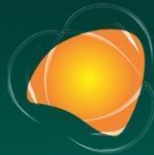
Figura 1 – Mapa de localização do rio Paranapanema.

O modelo matemático APEX, foi utilizado para realizar simulações matemáticas, considerando um dia de verão ensolarado com irradiação contínua de 10 horas e radiância de 22 W/m^2 . Essas simulações permitiram obter os resultados apresentados, como as concentrações e a geração de espécies reativas de oxigênio ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$), a fotólise direta e o tempo de meia-vida da FLX.

Por fim, os dados obtidos foram utilizados para gerar mapas das concentrações dessas espécies reativas ao longo do rio Paranapanema, nos diferentes anos estudados, utilizando o software livre QGis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 contém a espacialização do potencial de geração de $\bullet\text{OH}$ ao longo dos



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

anos, o rio apresenta o potencial de geração dessa espécie reativa variando entre $2,06 \times 10^{-17}$ e $1,51 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ ao longo dos 20 anos analisados. Os valores encontrados são semelhantes aos observados na literatura, na ordem de 10^{-17} a $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ (Larson e Zepp, 1988).

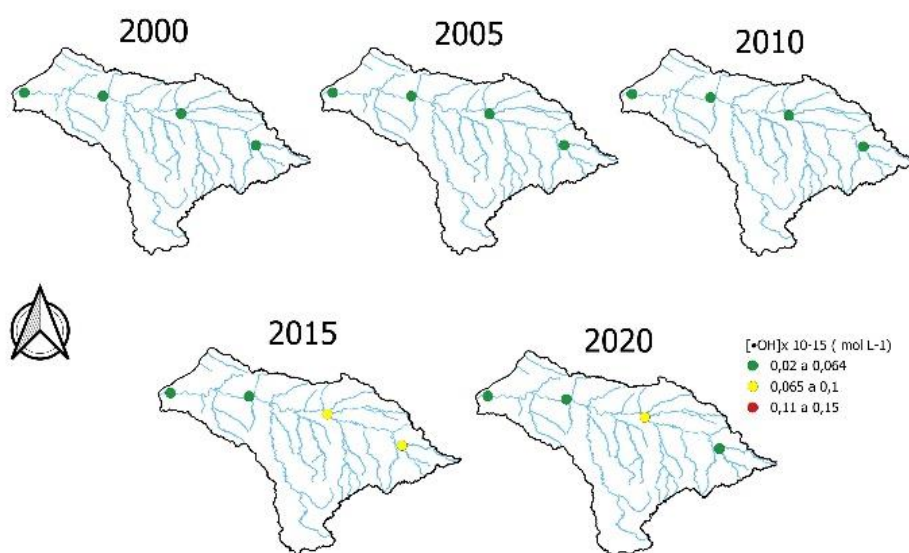


Figura 1 – Concentração de $\bullet\text{OH}$ no rio Paranapanema.

As concentrações de $^1\text{O}_2$ observadas no rio Paranapanema, conforme ilustrado na Figura 2, variaram de $4,06 \times 10^{-16}$ a $3,06 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$. Os pontos P1 e P2 apresentaram concentrações mais elevadas de $^1\text{O}_2$ em comparação com os pontos P3 e P4 durante todo o período analisado.

Valores encontrados na literatura estão na ordem de $10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ (Zeng e Arnold, 2013), indicando que as concentrações observadas no estudo são menores, porém consistentes com condições ambientais específicas.

As variações espaciais entre os pontos de amostragem foram mais pronunciadas do que as variações temporais no período investigado, sugerindo que a localização geográfica tenha maior influência na concentração de $^1\text{O}_2$ do que mudanças ao longo do tempo.

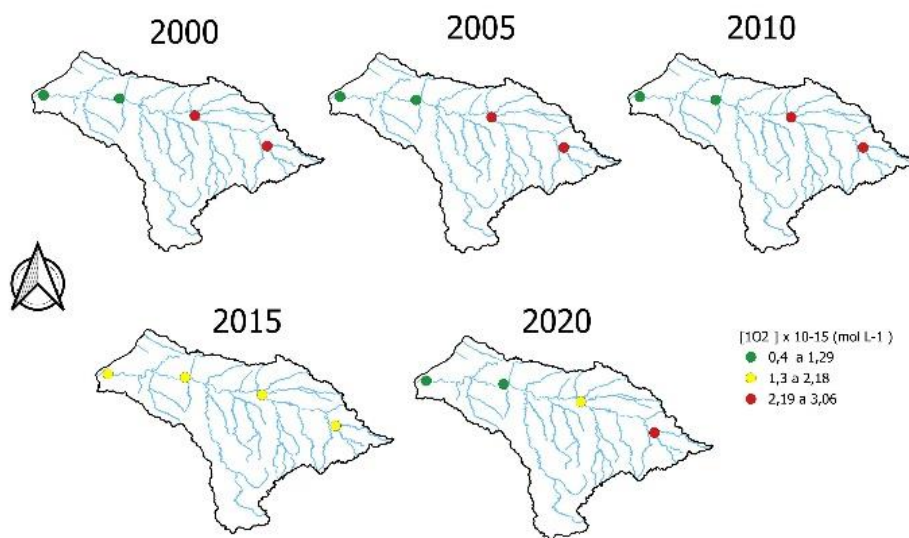
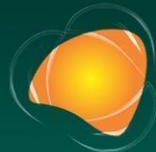


Figura 2 – Concentração de 1O_2 no rio Paranapanema.

As concentrações de $^3CDOM^*$ calculadas ao longo dos 20 anos deste estudo são apresentadas na Figura 3. Os valores variaram de $2,08 \times 10^{-16}$ a $1,57 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$, com concentrações mais elevadas nos pontos P1 e P2 em comparação com os pontos P3 e P4, seguindo o mesmo padrão observado para as concentrações de 1O_2 . O valor mais alto registrado foi de $1,57 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ no ponto P1 em 2019.

Valores reportados na literatura situam-se na ordem de $10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ (Zeng e Arnold, 2013), indicando que os resultados obtidos estão dentro da faixa esperada para ambientes aquáticos.

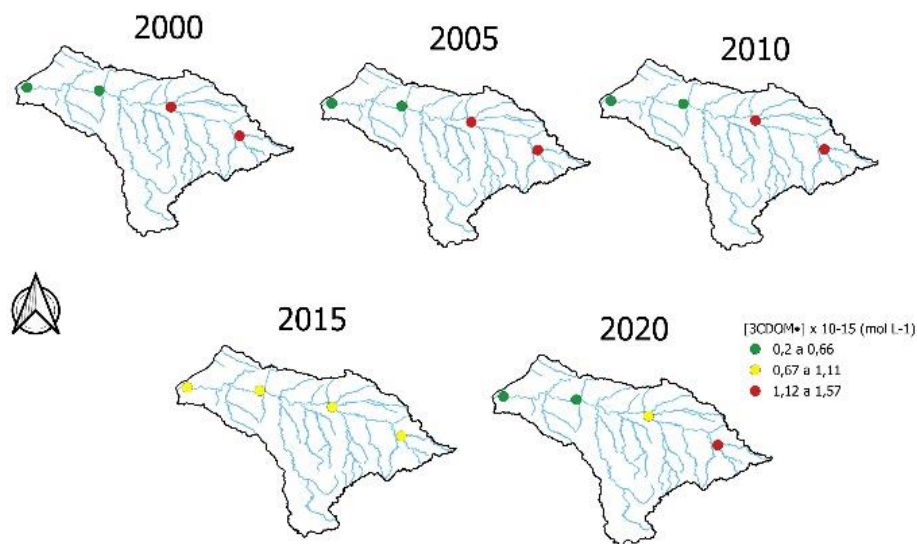
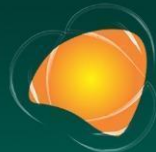


Figura 3 – Concentração de ³CDOM* no rio Paranapanema.

Em relação ao $t_{1/2}$ da FLX (Figura 4), o ponto 2 apresentou o maior valor, com aproximadamente 7,71 dias, seguido pelo ponto 1, com 7,63 dias. Por outro lado, os pontos 3 e 4 apresentaram os menores tempos, com 6,75 e 5,93 dias, respectivamente. Essa diferença indica que a degradação da FLX ocorre de forma mais acelerada nos pontos P3 e P4, possivelmente devido a fatores como a presença de RIs e características ambientais locais que favorecem a degradação.

Além disso, a análise das concentrações de RIs ao longo mostrou que as variações espaciais entre os pontos foram mais pronunciadas. Isso indica que a localização geográfica e as características específicas de cada ponto têm uma influência substancial na capacidade de degradação fotoquímica da fluoxetina.

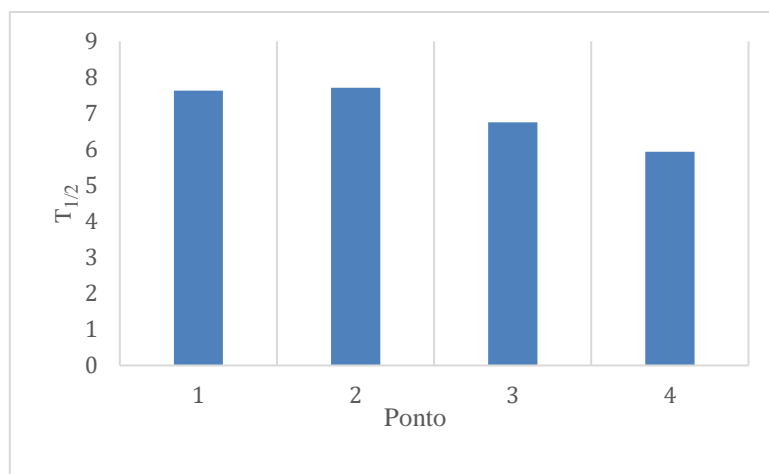
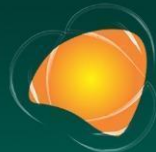


Figura 4 – Tempo de meia-vida da FLX.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As concentrações das espécies reativas intermediárias variaram entre $2,06 \times 10^{-17}$ a $1,08 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ para os $\bullet\text{OH}$, de $4,06 \times 10^{-16}$ até $3,06 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ para o $^1\text{O}_2$, e de $2,08 \times 10^{-16}$ até $1,57 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ para os $^3\text{CDOM}^*$. Esses valores são consistentes com os dados reportados na literatura.

Não foram observadas variações significativas na concentração dos $\bullet\text{OH}$ longo do tempo (de 2000 a 2021) ou entre os diferentes pontos de amostragem (P1, P2, P3 e P4). No entanto, para as espécies $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$, houve diferenças nas concentrações entre os pontos estudados, sendo maiores nos pontos P1 e P2 ao longo de todo o período analisado. Apesar disso, as concentrações dessas espécies permaneceram estáveis ao longo dos anos dentro de cada ponto. O $t_{1/2}$ da FLX chegou a 7,71 dias, revelando o potencial de persistência desse composto nas águas do rio.

Esses resultados são fundamentais para compreender a dinâmica da degradação de micropoluentes no rio Paranapanema e destacam a importância de se considerar a variabilidade espacial das RIs ao desenvolver estratégias de monitoramento e mitigação de



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

poluentes. A identificação de P1 e P2 como pontos com maior potencial de degradação fotoquímica pode informar políticas e práticas de gestão ambiental visando a preservação da qualidade da água no ecossistema fluvial.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC (Processo 9746), à FAPESP (Processo 2019/00696-1), à CAPES, ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS), e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

BODRATO, M.; VIONE, D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 16, p. 732-740, 2014.

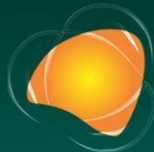
CAMAL, N. D. et al. Consumption and occurrence of antidepressants (SSRIs) in pre- and post-COVID-19 pandemic, their environmental impact and innovative removal methods: A review. **Science of The Total Environment**, v. 829, 10 jul. 2022.

CARENA, L. *et al.* Photochemical consequences of prolonged hydrological drought: A model assessment of the Lower Lakes of the Murray-Darling Basin (Southern Australia). **Chemosphere**, v. 263, 2019.

HENSEN, B.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K. The role of irradiation source setups and indirect phototransformation: Kinetic aspects and the formation of transformation products of weakly sunlight-absorbing pesticides. **Science of The Total Environment**, v. 695, 2019.

LARSON, R.; ZEPP, R. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 265-274, 1988.

LASTRE-ACOSTA, A. M. *et al.* Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin: kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4337-4347, 2019.



EXTREMOS CLIMÁTICOS: IMPACTOS ATUAIS E RISCOS FUTUROS

PETRIE, B.; YODAN, J.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. New Framework To Diagnose the Direct Disposal of Prescribed Drugs in Wastewater – A Case Study of the Antidepressant Fluoxetine. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 7, p. 3781-3789, 2016.

VIONE, D.; MINERO, C.; MINELLA, M. **Phototransformation of Pesticides in the Environmental**. 2015.

VIONE, D.; SCOZZARO, A. Photochemistry of Surface Fresh Waters in the Framework of Climate Change. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 7945-7963, 2019.

ZENG, T; ARNOLD, W. Pesticide Pholysis in Prairie Potholes: Probing Photosensitized Process. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 13, p. 6735-6745, 2013.