

ESTUDO DAS VIAS NATURAIS DE DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA NO RIO PARANAPANEMA - SP

Gabriela de Souza Freitas¹
Natália Garcez Rodrigues²
Arlen Mabel Lastre-Acosta³
Marcela Prado Silva Parizi⁴

Recursos Hídricos e Qualidade da Água

Resumo

Com o avanço da cultura da cana-de-açúcar no Brasil, incluindo o Pontal do Paranapanema, preocupações acerca do uso de pesticidas tem sido ressaltadas. Dentre os pesticidas mais utilizados nesse cultivo, está a atrazina, que apresenta-se como um potencial persistente, principalmente em corpos hídricos. Com o objetivo de estudar as vias de degradação desse micropoluinte, o presente estudo, através de simulações matemáticas contidas no software APEX, realizou simulações de tempo de meia-vida em diferentes profundidades, além da observação das vias mais influenciadoras na degradação desse composto. Visto que os processos bióticos e abióticos se mostram como vias de degradação, ressaltando os abióticos como os mais importantes, sendo composto pela fotólise direta e por reações fotoquímicas com espécies reativas intermediárias (RIs). O rio Paranapanema, um dos principais rios do Pontal do Paranapanema foi escolhido para a coleta da água utilizada na metodologia, devido a sua grande importância para a região. O tempo de meia-vida da ATZ apresentou uma média de 14 dias em uma profundidade de 1 metro, já com a variação de profundidade, esse tempo chegou a 145 dias em 20 metros. Por outro lado, os estados tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida se apresentaram como os maiores consumidores de ATZ do rio, além disso, o inverno apareceu como a estação com maior persistência do pesticida no corpo hídrico. Observa-se então, a necessidade de estudos como esse a fim de caracterizar rios fotoquimicamente e ressaltar a importância de se saber o destino ambiental dos agroquímicos utilizados em diferentes plantios.

Palavras-chave: Fotodegradação; Pontal do Paranapanema; Tempo de meia-vida; Espécies reativas intermediárias.

¹ Aluna de Graduação em Engenharia Ambiental, da Instituição Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Campus de Presidente Prudente, g.freitas@unesp.br.

² Aluna de Graduação em Engenharia Ambiental, da Instituição Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Campus de Presidente Prudente, natalia.garcez@unesp.br.

³ Pós-doutoranda, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados - AdOx, arlenlastre@gmail.com.

⁴ Prof. Dra., Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Departamento de Engenharia de Energia, marcela.prado@unesp.br.



INTRODUÇÃO

O pesticida atrazina (ATZ) é amplamente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar, milho e sorgo, quimicamente apresenta o nome de 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina e trata-se de um herbicida (Coelho *et al.*, 2012). Com solubilidade em solução aquosa equivalente a 33 mg L^{-1} , implica em alta capacidade de lixiviação e potencial de contaminação de recursos hídricos (Silva, 2016). Classificado pela ANVISA como composto de média toxicidade, apresenta riscos à saúde, como problemas nos sistemas hormonal e reprodutor, irritação na pele, falta de ar e espasmos musculares (Dias *et al.*, 2018). Esse herbicida funciona através da absorção das plantas que ocorre pelas raízes e percorre a muda através do xilema, chegando nas folhagens e agindo como inibidor de fotossíntese, culminando para a necrose e consequente morte da planta. Outro modo de aplicação se dá por meio das folhas, sendo diretamente aplicado e agindo mais rapidamente, visto que a atuação ocorre por contato direto (Souza *et al.*, 2012).

A ATZ pode agir potencialmente como desregulador endócrino e cancerígeno, além de causar danos ao sistema reprodutivo, ressaltando o cuidado que deve ser considerado ao manuseá-lo. Por outro lado, apresenta caráter químico alcalino, sendo um derivado nitrogenado pouco polar. Segundo Coelho *et al.* (2012), esse pesticida já foi detectado em águas superficiais e subterrâneas, em diversos locais do mundo, como na Europa e nos Estados Unidos (Coelho *et al.*, 2012).

Dentre os principais rios do Pontal do Paranapanema, pode-se citar o rio Paranapanema, conhecido por sua larga extensão e por ser utilizado para fins como lazer e captação de água em estações de tratamento de água, assim como a pesca, que representa grande fonte de renda dos locais. Por outro lado, seu entorno é caracterizado pela observação de seu uso e ocupação do solo, como possuidor de áreas para agricultura, incluindo o cultivo de cana-de-açúcar. Dessa forma, com o constante uso de agroquímicos, torna-se de extrema importância a produção de trabalhos científicos com o intuito de analisar a degradação desses micropoluentes que atingem os corpos hídricos por meio da lixiviação.

A persistência de micropoluentes em ambientes aquáticos está ligada à cinética de

transformação que caracteriza a degradação natural de acordo com características físico-químicas do meio. Advinda de processos bióticos e abióticos – essa a principal via de remoção de poluentes orgânicos persistentes – com destaque para os processos fotoquímicos, constituídos por fotólise direta e indireta (Carena *et al.*, 2019). Na fotólise direta, ocorre a degradação pela absorção direta de luz solar; enquanto na fotólise indireta, o poluente reage com espécies reativas intermediárias (RI's) – oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}\bullet$), formadas a partir da absorção de luz por espécies químicas presentes nos corpos d'água (Lastre-Acosta *et al.*, 2019), como nitrato, nitrito, carbonato entre outras.

O estado de São Paulo passa por evidências da expansão do cultivo de cana-de-açúcar, principalmente na região do Pontal do Paranapanema, onde essa atividade se mostra cada vez mais presente (Evangelista, 2016). Por ser um pesticida amplamente utilizado no setor canavieiro, uma das principais atividades econômicas do Brasil e que apresenta constante desenvolvimento, esse trabalho tem como objetivo elucidar as principais vias de degradação natural da ATZ em meio aquático, sendo elas a fotólise direta e reações com espécies reativas intermediárias (RIs), além da determinação do tempo de meia-vida desse composto em diferentes estações do ano e em diferentes profundidades.

METODOLOGIA

A amostragem de água do rio Paranapanema foi realizada em diferentes meses do ano, com o objetivo de caracterizar o rio sazonalmente. Para isso, três diferentes pontos de coleta foram aderidos, considerando o uso e ocupação do solo em seu entorno. As amostras foram coletadas, armazenadas em vidro âmbar e mantidas em isopor. Em seguida, armazenadas em geladeira, sendo que as análises foram realizadas sempre no dia seguinte da coleta.

Para a caracterização química do corpo hídrico, foram realizadas análises da concentração de nitrato, nitrito, carbonato, bicarbonato e TOC; além da aferição da temperatura no momento das coletas e pH.

As concentrações de nitrato e nitrito foram obtidas conforme as normas NBR 12620



e NBR 12619 (ABNT, 1992) respectivamente; por meio de um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary60 calibrado em 525 nm e 466 nm, foram realizadas as leituras de absorvância de ambas as concentrações. A determinação da concentração de carbonato foi realizada seguindo o método titulométrico, de acordo com a norma NBR 13736 (ABNT, 1996). Por fim, o pH foi aferido por meio de um pHmetro de bancada *Hanna Instruments* – modelo HI2002-02. O carbono orgânico total (TOC) foi obtido com o uso do equipamento Shimadzu TOC-L.

O software desenvolvido por Brodato e Vione (2014), intitulado *Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics* (APEX) foi utilizado para a realização de simulações matemáticas, considerando um dia de verão ensolarado, com irradiação contínua de 10 horas a 22 W^{-2} de radiância, que permitissem a obtenção dos resultados aqui apresentados, entre eles, o cálculo do tempo de meia-vida da atrazina no corpo hídrico em questão e o cálculo das concentrações e gerações de RIs e fotólise direta.

Para as simulações realizadas no APEX, as características de reatividade da ATZ, como as constantes cinéticas de segunda ordem de reação entre a ATZ e os RIs foram constatadas na literatura, $k_{\text{ATZ}\cdot\text{OH}} = (2,70 \pm 0,30) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{ATZ}\cdot\text{IO}_2} = (2,00 \pm 0,30) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{ATZ}\cdot\text{3CDOM}\cdot} = (1,43 \pm 0,07) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Zeng e Arnold, 2013) O rendimento quântico do pesticida sob luz solar utilizado foi equivalente a $\Phi_{\text{ATZ}} = (1,58 \pm 0,19) \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$ (Fabbri *et al.*, 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 01 descreve a degradação do pesticida atrazina no rio Paranapanema através de um gráfico, em que é possível observar a influência de cada via de degradação natural levantada. Com atenção para as reações com os estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida, o qual se mostra com maior impacto quando comparadas com as outras vias. Seguindo para as reações de fotólise direta e por fim, as reações com o radical hidroxila. Ressalta-se que as reações com o oxigênio singlete não aparecem no gráfico por apresentarem valores extremamente baixos ($1,01 \times 10^{-5}$ a $1,41 \times 10^{-5} \text{ dias}^{-1}$).

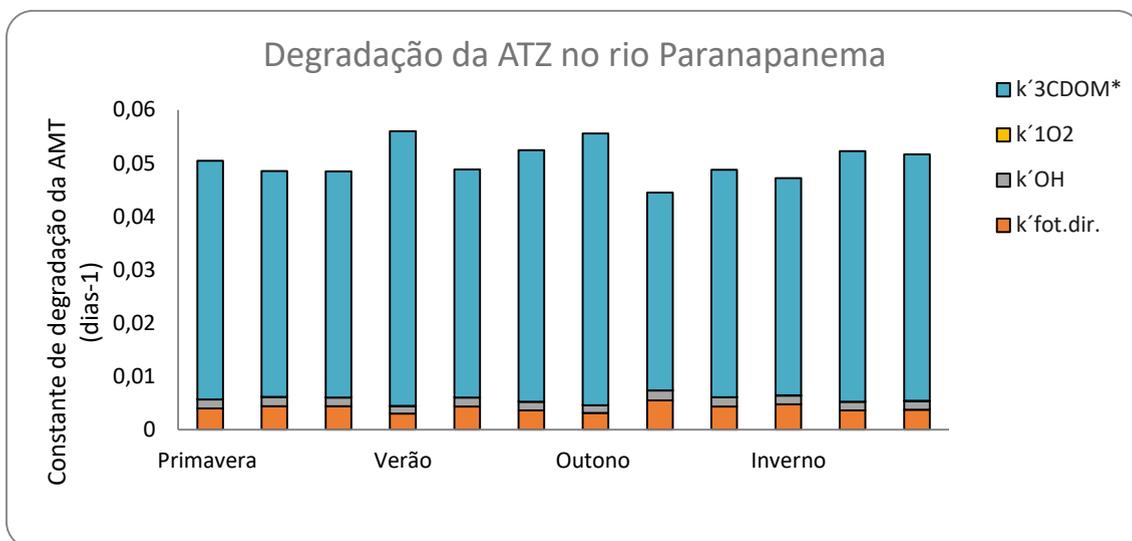


Figura 01: Diferentes vias de degradação do pesticida atrazina no rio Pirapozinho.

Para se observar a influência da profundidade na degradação da ATZ no rio, os tempos de meia-vida foram gerados em diferentes profundidades, variando de 0,5 m a 20 m, conforme observado na Figura 02. Sendo o tempo de meia-vida analisado em dias, entre 13 a 145 dias, o que está dentro do previsto pela literatura, 9 a 380 dias (Silva, 2016).

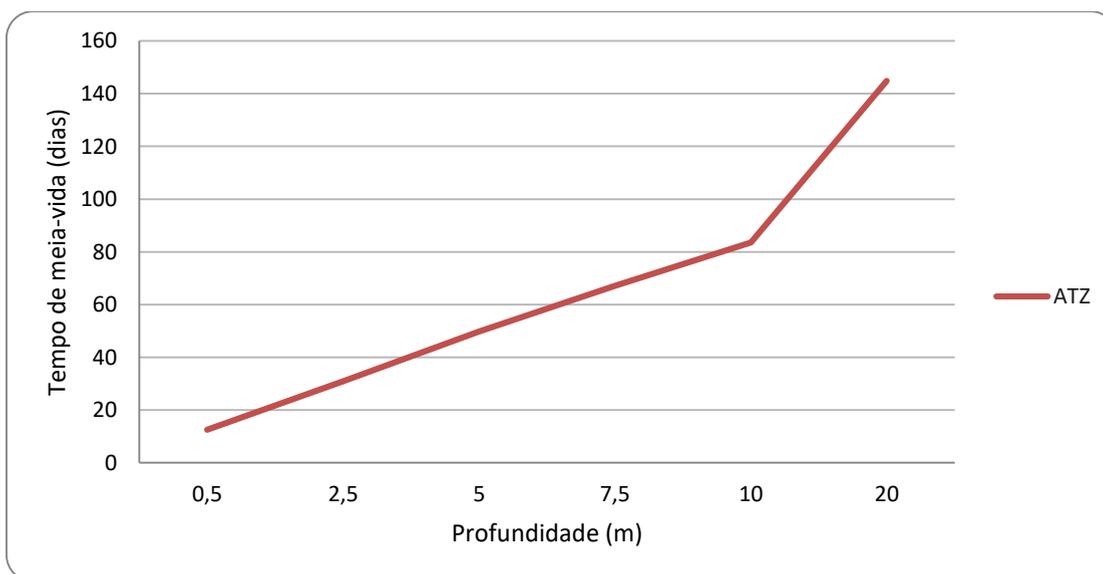


Figura 02: Tempo de meia-vida da atrazina disposto em diferentes profundidades.

Conforme descrito na Figura 02, com o aumento da profundidade, ocorre um aumento no tempo de meia-vida do pesticida, podendo gerar como consequência uma maior



persistência desse composto em águas profundas.

A fim de se analisar os tempos de meia-vida da atrazina em diferentes estações do ano, essa variável foi gerada com base no APEX, considerando a profundidade equivalente a 1 metro. A Figura 03 representa o mapa que contém os limites do Pontal do Paranapanema, assim como os pontos de coleta de água do rio e o rio Paranapanema. Pode-se observar que em dois pontos de coleta, valores entre 14,1 e 16 dias foram observados (outono e inverno); no geral, o tempo de meia-vida variou entre 10,1 e 16 dias.

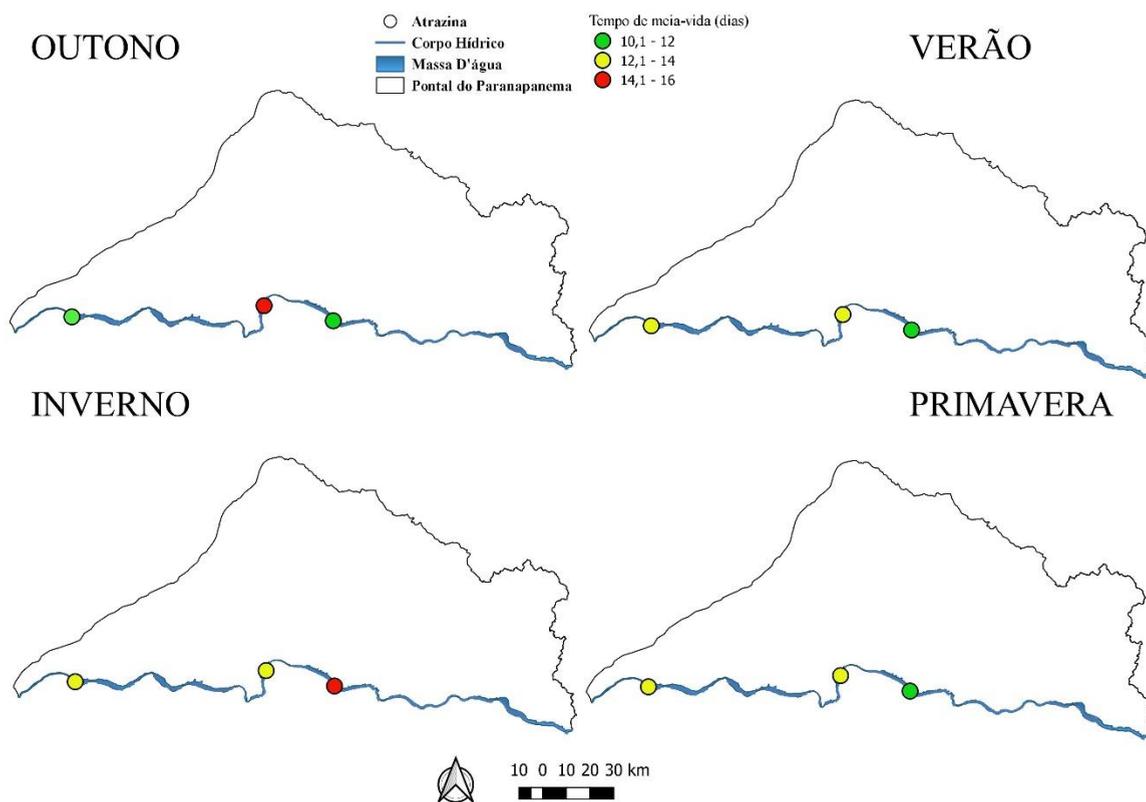


Figura 03: Mapa da distribuição dos pontos de coleta e seus respectivos tempos de meia-vida obtidos para a profundidade de 1 metro, nas diferentes estações do ano.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento fotoquímico do pesticida atrazina foi descrito através de análises químicas e modelos matemáticos para o estudo das vias naturais de degradação no rio Paranapanema. Como principais vias de degradação estão elencadas, a fotólise direta e as reações fotoquímicas por ação das espécies reativas intermediárias (RIs). Dessa forma,

observou-se um tempo de meia-vida médio da ATZ, em uma profundidade equivalente a 1 metro, de 14 dias; enquanto em uma variação de profundidade entre 0,5 e 20 metros, esse tempo chegou a 145 dias, ressaltando a influência do aumento de profundidade na persistência do pesticida nas águas do rio. Por outro lado, ao se analisar as estações do ano, conclui-se que diante do estudado, foi no inverno em que houve maior persistência do micropoluinte, devido aos maiores tempos de meia-vida. Por fim, foi elucidada a importância das reações com os estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida, visto que essa se apresentou como a melhor via de degradação da atrazina em todas as estações do ano, assim como a fotólise direta tem um importante papel para a degradação desse poluente.

Os resultados apresentados são importantes ao evidenciarem a importância de uma forma de manuseio adequado de pesticidas (ATZ), visto que podem atingir corpos hídricos e permanecerem por meses, atingindo áreas de lazer e captação de água. Ressalta-se, ainda, a utilização de processos oxidativos avançados implantados em estações de tratamento de água para a remoção eficaz desse poluente do corpo hídrico.

A GRADECIMENTOS

Agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que através dos processos, nº 2019/13119-2 e nº2019/00696-1, possibilitou a realização desse estudo.

R REFERÊNCIAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12619**. Águas - Determinação de nitrito - Método de sulfanilamida e n-(1- naftil) – etilenodiamina. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12620**. Águas – Determinação de nitrito - Métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13736**. Água - Determinação de alcalinidade - Métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro, 1996.



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.

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

COELHO, E. R. C.; Vazzoler, H.; Leal, W. P.; 2012. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4.

DIAS, A. C. L. *et al.* Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, 2018.

EVANGELISTA, C. R. L. Indicadores econômicos e sociais na UGRHI-22 no período de 2004 a 2016: os efeitos da expansão da cana-de-açúcar. **Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional)** - Universidade do Oeste Paulista. Presidente Prudente - SP, 2016.

FRABBI, D. *et al.* Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates. **Chemosphere**, v. 119, p. 601-607, 2015.

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

SILVA, M. P. Fotodegradação dos herbicidas atrazina e amicarbazona em meio aquoso: destino ambiental e tratamento. **Tese (Doutorado)** – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

SOUZA, P. M. S.; LOBO, F. A.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-ε-caprolactona contendo o herbicida atrazina. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 132-137, 2012.

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

