

SIMULAÇÃO DA PERSISTÊNCIA AMBIENTAL FOTOQUÍMICA DO PESTICIDA IMIDACLOPRIDO NO RIO PARANAPANEMA

Química Ambiental

Carolina Mendes Rocha¹

Arlen Mabel Lastre-Acosta²

Marcela Prado Silva³

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira⁴

Resumo

Conhecer a persistência fotoquímica dos pesticidas no meio ambiente se faz necessário para avaliação dos impactos que podem ser causados, uma vez que se têm usado esses poluentes em quantidades expressivas. É possível garantir a preservação dos recursos hídricos por meio do entendimento dos processos que podem impactar a persistência ambiental como também o transporte de contaminantes no meio aquático. O presente estudo avaliou a degradação do pesticida imidacloprido (IMD) por meio de fotólise direta e oxidação mediada por espécies reativas (radicais hidroxila - $\bullet\text{OH}$, oxigênio singlete - $^1\text{O}_2$, estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida - $^3\text{CDOM}^*$). O modelo matemático APEX foi usado para calcular o tempo de meia-vida de poluente com base na composição da água do Rio Paranapanema. Resultados das simulações matemáticas mostraram que o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do IMD situa-se em torno de 13 dias, resultado esse que pode variar em função das concentrações de espécies relevantes presentes na água (matéria orgânica, NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-}).

Palavras-chave: Persistência Ambiental Fotoquímica; Modelagem Matemática

¹ Aluna de mestrado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados - AdOx, carolinamr@usp.br.

² Pós-doutoranda, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados - AdOx, arlenlastre@gmail.com.

³ Prof. Dra., Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Departamento de Engenharia de Energia, marcela.prado@unesp.br.

⁴ Prof. Dr., Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados - AdOx, acscteix@usp.br

INTRODUÇÃO

Sabe-se que a persistência ambiental de cada poluente está diretamente ligada a suas propriedades físico-químicas e a sua interação com a matriz na qual foi inserido. As reações fotoquímicas são promovidas por radiação solar e pela ação de espécies reativas (RS), podendo ser divididas em fotólise direta e indireta. A fotólise direta depende da absorção da luz solar pelos contaminantes, enquanto na fotólise indireta os poluentes reagem com as RS, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e estados triplete da matéria orgânica cromofórica ($^3\text{CDOM}^*$). Essas espécies são geradas pela interação da luz solar com espécies presentes nos corpos d'água, como nitrato, nitrito e matéria húmica, entre outras (Vione, 2010).

Assim, conhecer a persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas no meio ambiente se faz necessário para avaliações dos impactos que podem ser causados, uma vez que se têm usado pesticidas em quantidade expressivas. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo investigar a persistência ambiental fotoquímica do pesticida neonicotinóide imidacloprido (IMD, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, CAS 138261-41-3) em meio aquoso a partir da interação do composto com a radiação solar e da ação de espécies reativas (RS). As constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre o IMD e $^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$ e $^3\text{CDOM}^*$ foram determinadas experimentalmente por meio do método de competição cinética. Os valores obtidos para essas constantes, juntamente com o rendimento quântico da fotólise direta sob luz solar, foram utilizados em simulações matemáticas para prever o tempo de meia-vida do IMD nas águas do rio Paranapanema (SP), em função de suas características físico-químicas.

METODOLOGIA

Caracterização dos corpos d'água da região do Pontal do Paranapanema

Nesse trabalho foi escolhido o rio Paranapanema, cuja água foi caracterizada de modo a representar as características dos corpos d'água da região. Os parâmetros analisados foram: pH, temperatura, concentração de nitrato, nitrito, carbonato e carbono orgânico total.

As amostras foram coletadas em três pontos distintos do rio e armazenadas em frascos de vidro âmbar, dispostos em uma caixa térmica de isopor. No laboratório, as amostras foram mantidas em geladeira até o dia seguinte, quando foram realizadas as

análises.

A determinação das concentrações de nitrato e nitrito foi realizada segundo o método espectrofotométrico descrito na norma NBR 12620 (ABNT, 1992). Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary60, operando em 525 nm e 466 nm, respectivamente. Por sua vez, as concentrações de carbonato foram determinadas através do método titulométrico, segundo a norma NBR 13736 (ABNT, 1996). Por fim, o carbono orgânico total (TOC) foi determinado através do equipamento Shimadzu TOC-L.

As constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre o IMD e as espécies reativas (RS) ($^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$, $^3\text{CDOM}^*$) foram determinadas pelo método de competição cinética, detalhado por Shemer *et al.* (2006).

A constante de fotólise direta observada experimentalmente e os coeficientes de absorção molar (ϵ_λ) foram usados para calcular o rendimento quântico de fotólise direta do IMD (Φ_{IMD}), seguindo a abordagem dada por Schwarzenbach *et al.* (2003).

Simulação da persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas

A simulação da degradação fotoquímica do pesticida foi realizada por meio do modelo APEX, desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Torino e disponível em https://chimica.campusnet.unito.it/do/didattica.pl/Show?_id=4pyh (Boodrato e Vione, 2014). Foram consideradas na simulação as características do rio Paranapanema, determinadas por monitoramento mensal e as características de reatividade dos pesticidas, determinadas a partir dos experimentos em laboratório.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações do tempo de meia-vida do IMD em águas superficiais foram feitas com base nos valores do rendimento quântico ($\Phi_{\text{IMD}} = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$) e as constantes da reação entre o poluente e as RS, $k_{\text{IMD},\bullet\text{OH}} = 3,51 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{IMD},^3\text{CDOM}^*} = 1,02 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, obtidas experimentalmente. O valor de $k_{\text{IMD},\text{CO}_3^{2-}} = 4 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi encontrado na literatura (Dell'arciprete *et al.*, 2012). O modelo considera um dia ensolarado de verão, correspondendo a 10 horas contínuas de irradiação a 22 W m^{-2} de irradiância.

Além das informações do poluente, é necessário informar o valor da profundidade do corpo d'água, que neste trabalho foi considerado 2,5 m. Os dados obtidos a partir do monitoramento do rio Paranapanema são apresentados na Tabela 1.

De acordo com as simulações, o tempo de meia-vida estimado para o IMD ($t_{1/2}$) (Tabela 1) é de aproximadamente 13 dias. Considerando as faixas de valores de $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, [COT].

Tabela 1 - Resultado das simulações usando o modelo APEX quanto ao efeito de diferentes variáveis ($[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NO}_3^-]$ e TOC) no tempo de meia-vida do pesticida IMD ($t_{1/2}$). Os valores das variáveis foram obtidos a partir do monitoramento do rio Paranapanema em três pontos distintos

dezembro/2019						
Ponto	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (mg L ⁻¹)	Nitrito $[\text{NO}_2^-]$ (µg L ⁻¹)	Nitrato $[\text{NO}_3^-]$ (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	pH	$t_{1/2}$ (IMD) (dias)
1	27,0 ± 1,0	10,87 ± 1,10	1,12 ± 0,53	12,13 ± 1,00	7,40 ± 0,0	13,93
2	37,0 ± 1,0	13,23 ± 0,40	2,24 ± 0,32	11,89 ± 0,00	7,36 ± 0,0	13,71
3	38,0 ± 0,0	9,70 ± 0,07	1,38 ± 0,14	12,37 ± 0,61	7,36 ± 0,0	13,85
janeiro/2020						
1	29,0 ± 1,0	13,08 ± 0,18	0	12,68 ± 0,00	7,40 ± 0,0	14,03
2	26,0 ± 0,0	9,72 ± 0,35	0,63 ± 0,00	8,44 ± 0,00	7,36 ± 0,08	12,88
3	26,0 ± 0,0	14,03 ± 0,07	0,1 ± 0,33	11,94 ± 1,16	7,36 ± 0,12	13,88
fevereiro/2020						
1	37,5 ± 0,5	8,28 ± 0,32	0,47 ± 0,14	12,99 ± 0,51	7,59 ± 0,04	13,85
2	24,0 ± 0,0	9,08 ± 0,35	0,98 ± 0,09	9,42 ± 0,02	7,23 ± 0,01	13,23
3	25,0 ± 1,0	9,62 ± 0,83	1,27 ± 0,42	9,51 ± 0,07	7,23 ± 0,01	13,28

CONCLUSÕES

Foi investigado o comportamento fotoquímico do pesticida imidacloprido (IMD) em águas superficiais, como resultado de reações fotoquímicas promovidas pela luz solar e ação de espécies reativas (RS), usando o modelo matemático APEX. As simulações da persistência ambiental fotoquímica do pesticida indicaram tempo de meia vida do IMD

($t_{1/2}$) estimado de aproximadamente 13 dias, considerando as faixas de valores encontrados para $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NO}_3^-]$ e TOC no monitoramento do rio Paranapanema.

A AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida.

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 nitrato - 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.

SCHWARZENBACH, R. P. **Environmental Organic Chemistry**. Segunda edição. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

SHEMER, H.; SHARPLESS, C. M.; ELOVITZ, M. S.; LINDEN, K. G. Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n.14, p. 4460-4466, 2006.

VIONE, D.; DAS, R.; RUBERTELLI, F.; MAURINO, V.; MINERO, C.; BARBATI, S.; CHIRON, S. Modelling the occurrence and reactivity of hydroxyl radicals in surface waters: implications for the fate of selected pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3-6, p. 260-275, 2010.