

3.06.99 - Engenharia Química.

PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA DO PESTICIDA AZOXISTROBINA EM MEIO AQUOSO: ESTUDO CINÉTICOJuan Carlos Ogea^{1*}, Arlen M. Lastre-Acosta², Antonio C. S. C. Teixeira³

1. Estudante de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP)
2. Pesquisadora do Departamento de Engenharia Química da EP-USP/Orientadora
3. Professor do Departamento de Engenharia Química da EP-USP/Orientador

Resumo

Os defensores agrícolas em geral, tiveram um incremento em sua demanda com o desenvolvimento tecnológico e científico e que apesar dos benefícios à produtividade, seus impactos diante de matrizes aquosas são significativos e requerem um estudo. Assim, estudou-se a persistência fotoquímica do pesticida azoxistrobina (AZO) em matrizes aquosas superficiais, por meio da determinação do rendimento quântico associado à fotólise direta sob luz solar simulada e das constantes cinéticas associadas à interação com espécies reativas foto-induzidas (RPS). A partir dos valores desses parâmetros, em pH 7, foram realizadas simulações matemáticas que permitiram prever o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da AZO em águas superficiais, com base em aspectos associados às águas superficiais brasileiras descritas pela literatura. Finalmente, analisou-se também uma amostra real do rio Paranapanema, em São Paulo. As amostras obtidas foram retiradas de diferentes locais, durante um período de três meses.

Palavras-chave: poluentes emergentes; destinação ambiental fotoquímica; modelo APEX.

Apoio financeiro: PIBIC - CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC: EP-USP

Introdução

Com o decorrer dos tempos e o acentuado aumento populacional, fez-se necessário o emprego de técnicas que visassem aumentar a produtividade agrícola. Entretanto, esse aspecto positivo associado à produtividade foi acompanhado por um aumento dos impactos ambientais. Desde 2008, com uma significativa expansão do mercado de defensivos agrícolas, o Brasil se tornou um dos principais consumidores desses produtos no mundo (Lopes e Albuquerque, 2018).

Dentre os defensores agrícolas, a azoxistrobina (AZO), da classe dos fungicidas e do grupo das estrobilurinas, é o mais vendido para controle de pragas em plantios diversos (Han et al., 2016), como algodão e tomate (ANVISA, 2018). Esse composto é caracterizado e classificado como sistêmico, cujo princípio de ação está baseado na absorção por parte da planta e transporte para demais regiões, inibindo efeito das pragas (Zambolim et al. 1997).

Sabendo-se dos riscos de compostos como esses ao meio ambiente e à saúde humana, fazem-se necessários estudos acerca de seu destino ambiental. Embora se trate de uma problemática conhecida, trabalhos sobre o comportamento fotoquímico destes poluentes orgânicos são escassos e a ação de espécies reativas foto-induzidas (RPS) (oxigênio singlete, 1O_2 ; radicais hidroxila, HO^\bullet ; e matéria orgânica cromofórica no estado triplete, $^3CDOM^*$) (Giokas e Vlessidis, 2007) na remoção de tais poluentes em águas naturais ainda não foi avaliada.

Dessa forma, um amplo estudo foi realizado acerca desse poluente, que envolveu a determinação do rendimento quântico sob luz solar simulada, bem como a determinação das constantes cinéticas atribuídas às reações entre o poluente e as espécies reativas (RPS). Os valores dessas constantes, junto ao rendimento quântico, em pH 7, foram utilizados em simulações matemáticas que permitiram mensurar seu comportamento por meio da determinação do tempo de meia-vida, utilizando um modelo matemático. Por fim, amostras reais do rio Paranapanema (SP) foram coletadas em diferentes locais durante três meses e, a partir do monitoramento da água do rio, foi possível realizar simulações matemáticas mais específicas para estudar o comportamento fotoquímico da azoxistrobina em águas superficiais reais.

MetodologiaHidrólise

Os testes de hidrólise em pH 7 foram realizados durante 72 horas em uma incubadora TECNAL (modelo TE421), rotação de 100 rpm e temperatura de 25 °C.

Ensaio de fotodegradação

Empregou-se um simulador solar Peccel, modelo PEC-L01 constituído por uma lâmpada de xenônio com emissão de 43 W m^{-2} , no intervalo de comprimento de onda de 290 a 800 nm. O simulador está disposto no laboratório do grupo AdOx. Os ensaios foram realizados utilizando vials de vidro borosilicato de 2 mL completamente cheios e expostos à radiação à temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mantida por um banho termostático. Os vials foram posicionados a 15 cm da fonte de radiação.

Métodos analíticos

Foi empregado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, modelo 10AD), equipado com uma coluna Wakosil® C18 (250 mm x 4,6 mm; 5 μm) e um detector UV-vis (SPD-20A). O equipamento foi utilizado na detecção e quantificação da AZO e dos compostos de referência: ácido *p*-clorobenzoico (*p*CBA), álcool furfurílico (FFA) e 2,4,6-trimetilfenol (TMP).

Um espectrofotômetro UV-vis Varian (modelo Cary50) foi utilizado para determinar os coeficientes de absorção molar (ϵ_{λ}) dos compostos analisados na região do UV-visível. Os valores de ϵ_{λ} foram obtidos a partir dos coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração para cada comprimento de onda λ , conforme a Lei de Beer-Lambert. O rendimento quântico da fotólise direta determinou-se como descrito por Schwarzenbach (2003).

Estudo cinético

As constantes cinéticas de segunda ordem entre o poluente e as espécies reativas foto-induzidas (RPS) (HO^{\bullet} , $^1\text{O}_2$, $^3\text{CDOM}^*$) foram determinadas pelo método de competição cinética (Shemer et al., 2006). Em síntese, tal método consiste em irradiar uma mistura contendo o poluente, um composto responsável por gerar as espécies reativas e um composto de referência, cuja reatividade com tais espécies é conhecida.

A fim de determinar o valor de $k_{\text{poluente}, \text{OH}^{\bullet}}$, peróxido de hidrogênio foi utilizado como fonte de radicais HO^{\bullet} e as concentrações do poluente e do composto de referência (*p*CBA) foram medidas em HPLC (Silva et al., 2015). Analogamente, o valor de $k_{\text{poluente}, ^1\text{O}_2}$ foi determinado utilizando azul de metileno como fonte de $^1\text{O}_2$ e as concentrações do poluente e do composto de referência (FFA) foram monitoradas em HPLC (Silva et al., 2015). Finalmente, o valor de $k_{\text{poluente}, ^3\text{CDOM}^*}$ foi determinado utilizando antraquinona 2-sulfonato (AQ2S) como modelo de $^3\text{CDOM}^*$ e as concentrações do poluente e do composto de referência (TMP) foram analisadas em HPLC (Marchetti et al. 2013).

Simulações da persistência fotoquímica ambiental: Modelo APEX

A simulação da degradação fotoquímica do poluente foi realizada por meio do modelo APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally Occurring Xenobiotics), desenvolvido por pesquisadores da Itália vinculados à Universidade de Torino, e disponível em https://chimica.campusnet.unito.it/do/didattica.pl/Show?_id=4pyh (Bodrato e Vione, 2014).

Resultados e Discussão

Hidrólise da AZO

Os testes relacionados à hidrólise indicaram que a concentração do composto alvo não variou ao longo das 72 horas, inferindo em uma significativa estabilidade do poluente em meio aquoso.

Fotólise direta

Para facilitar as análises, a concentração de trabalho da AZO foi 5 mg L^{-1} e todos os experimentos de fotodegradação foram realizados em duplicata.

Os ensaios de fotólise direta da AZO permitiram a partir do coeficiente angular, da linearização dos dados de evolução da concentração em função do tempo, determinar a constante de pseudo-primeira ordem associada à fotólise direta, obtendo-se um valor de $(1,37 \pm 0,83) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e que estava associado à uma remoção de cerca de 14,2% do composto pela degradação fotoquímica.

O emprego do espectrofotômetro permitiu a obtenção dos espectros de absorção UV-vis por parte dos compostos-alvo e de referência, bem como os espectros de emissão associados à luz emitida pelos simuladores. Desse modo, a determinação do coeficiente de absorção molar foi realizada e possibilitou também, junto da constante de fotólise direta, determinar o rendimento quântico, encontrando $\Phi_{\text{AZO}} = (5,92 \pm 3,5) \times 10^{-4}$.

Papel das espécies reativas intermediárias

Diante dos experimentos de fotólise indireta, as constantes atribuídas às reações entre o composto de estudo e as espécies reativas foram determinadas, isso por meio das constantes observadas das espécies de referência e do próprio poluente. Para a reação com radicais hidroxila, o valor obtido foi $k_{\text{AZO}, \text{HO}^{\bullet}} = (5,12 \pm 0,32) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto os valores observados para as outras duas espécies (oxigênio singlete e matéria orgânica cromofórica no estado tripleto) foram $k_{\text{AZO}, ^1\text{O}_2} = (2,41 \pm 0,75) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{AZO}, ^3\text{CDOM}^*} = (6,38 \pm 1,02) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os valores de $k_{\text{AZO}, \text{HO}^{\bullet}}$ e $k_{\text{AZO}, ^3\text{CDOM}^*}$ determinados experimentalmente neste estudo estão de acordo com valores encontrados por outros autores para diversos pesticidas (Carena, 2020; Fabbri et al., 2015). Por sua vez, o valor de $k_{\text{AZO}, ^1\text{O}_2}$ também está consistente com valores previamente reportados para outros compostos da mesma família em solução aquosa.

Com base nas constantes obtidas para a AZO, os valores de $k_{AZO, HO\bullet}$ e $k_{AZO, 3CDOM^*}$ são superiores ao valor de $k_{AZO, 1O_2}$, o que indica que $HO\bullet$ e $^3CDOM^*$ devem desempenhar um papel mais importante na degradação do pesticida em comparação com o oxigênio singlete.

Simulações do destino ambiental fotoquímico: modelo APEX

O APEX, implementado na plataforma Octave, tem sido amplamente usado para calcular o tempo de meia-vida de poluentes em águas superficiais, com base na composição da água e profundidade do corpo hídrico. Os dados experimentais que se devem informar são o rendimento quântico da fotólise sob luz solar e as constantes de velocidade das reações entre o poluente e cada RPS ($HO\bullet$, 1O_2 , $^3CDOM^*$).

Assim, foram realizadas simulações matemáticas para prever o tempo de meia-vida da AZO em águas superficiais, com base na composição da água e profundidade do corpo d'água. Os intervalos de valores das variáveis do modelo (profundidade e concentrações de carbono orgânico dissolvido [COD], nitrito [NO₂⁻], nitrato [NO₃⁻], carbonato [CO₃²⁻] e bicarbonato [HCO₃⁻]) usados nas simulações no presente trabalho foram selecionados com base nos dados informados para águas superficiais brasileiras (Silva et al., 2015)

Tendo essas grandezas junto dos parâmetros cinéticos mencionados anteriormente foi possível realizar a determinação do tempo de meio-vida em função de valores médios para os diferentes parâmetros da matriz, sendo $t_{1/2} = 2,81$ dias para dados associados ao simulador empregado. Foram ainda determinados os valores do tempo de meia-vida para águas superficiais brasileiras de modo geral, variando-se alguns dos parâmetros empregados, sendo esse tempo dado numa faixa de 1 a 5 dias.

Por fim, os últimos resultados obtidos estavam relacionados às simulações diante de uma amostra real, coletada do rio Paranapanema (SP) em três pontos distintos durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro de 2019. Dispondo de valores mensuráveis das variáveis que constituem a matriz real, como concentração de carbonato (CO₃²⁻), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻) e TOC, foi possível estudar a partir de simulações realizadas no modelo APEX, o comportamento do poluente em águas do rio Paranapanema. Os valores do $t_{1/2}$ obtidos apresentaram-se entre 3,4 e 3,9 dias. Como observado, os valores do tempo de meia-vida da AZO no rio Paranapanema estão de acordo com os $t_{1/2}$ obtidos nas simulações com base nos dados reportados para águas superficiais brasileiras.

Conclusões

Os experimentos realizados permitiram um significativo estudo e entendimento do comportamento do poluente emergente, azoxistrobina, diante do processo fotoquímico, permitindo avaliar efeitos da fotólise direta, bem como da indireta, por meio de espécies reativas foto-induzidas.

Os subsequentes resultados associados à determinação da constante de pseudo-primeira ordem associada a fotólise direta e do rendimento quântico foram significativos para o entendimento da cinética do poluente diante da luz solar simulada, bem como diante da avaliação da eficiência do processo fotoquímico, mas que além disso, contribuíram para as simulações matemáticas de predição do tempo de meia-vida que foram realizadas.

Com as etapas seguintes, determinaram-se as constantes cinéticas de segunda ordem associadas à interação entre o poluente e as espécies reativas, as quais estavam compatíveis com aquelas existentes na literatura científica. Foi ainda por meio dessas constantes que o entendimento do efeito da degradação por processos fotoquímicos pôde ser significativamente ampliado, uma vez que informações mensuráveis puderam ser obtidas, a partir do tempo de meia-vida.

Os estudos realizados por meio das simulações utilizando o software modelo APEX estavam associados às análises de uma amostra de água real, sendo essa coletada de um dos mais importantes corpos hídricos do país, o rio Paranapanema (SP). Por meio da introdução dos parâmetros cinéticos pré-determinados, bem como parâmetros da matriz, verificou-se que os valores para o tempo de meia-vida estavam compatíveis com aqueles observados para águas superficiais brasileiras.

Desse modo, com base nos procedimentos realizados e resultados obtidos infere-se que além do estudo intrínseco ao próprio composto alvo, a azoxistrobina, esse entendimento permeia um campo muito maior, permitindo atuar como suporte e fornecendo ferramentas para análises acerca de outros compostos de interesse que venham a ter, assim como o poluente em questão, um impacto sobre o meio ambiente.

Referências bibliográficas

ANVISA. Agrotóxicos: guia correspondente ao número 12, versão 1, de 19 de janeiro de 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/4016300/GUIA++_Elabora%C3%A7%C3%A3o+de+R%C3%B3tulo+e+Bula+-+vers%C3%A3o+28-9-2017+DIARE.pdf/85a0fb5f-a18b-478c-b6ea-e6ae58d9202a?version=1.0> Acesso em: 15 de nov. de 2019.

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, n. 4, p. 732-740, 2014.

CARENA, L.; FABBRI, D.; PASSANANTI, M.; MINELLA, M.; PAZZI, M.; VIONE, D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters. **Chemosphere**, v. 246, p. 125705, 2020.

FABBRI, D.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. 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.

GIOKAS, D. L.; VLESSIDIS, A. G. Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters. **Talanta**, v. 71, n. 1, p. 288-295, 2007.

HAN, Y.; LIU, T.; WANG, J.; ZHANG, C.; ZHU, L. Genotoxicity and oxidative stress induced by the fungicide azoxystrobin in zebrafish (*Danio rerio*) livers. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 133, p. 13-19, 2016.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**, v. 42, p. 518-534, 2018.

MARCHETTI, Giulia et al. Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: laboratory measures and modelling. **Water research**, v. 47, n. 16, p. 6211, 2013.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Organic liquid–water partitioning. **Environmental Organic Chemistry**. Wiley, Hoboken, New Jersey, p. 213-244, 2003.

SILVA, M. P. et al. Photochemical fate of amicarbazone in aqueous media: laboratory measurement and simulations. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 8, p. 730-740, 2015.

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, p. 4460-4466, 2006.

ZAMBOLIM, L.; VALE, F. X. R. D.; SILVA, M. B. D. Controle de doenças de plantas. Brasília: **ABEAS**, p. 120, 1997.