

## DESTINO AMBIENTAL FOTOQUÍMICO DE PESTICIDAS UTILIZADOS NO CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO RIO PARANÁ

NATÁLIA GARCEZ RODRIGUES<sup>1</sup>, GABRIELA DE SOUZA FREITAS<sup>1</sup>, CAROLINA MARCONI MAIA<sup>2</sup>, ARLEN MABEL LASTRE ACOSTA<sup>3</sup> e MARCELA PRADO SILVA PARIZI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente

<sup>2</sup> Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Engenharia de Energia

<sup>3</sup> Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: natalia.garcez@unesp.br

**RESUMO** – Ao se analisar os impactos causados por poluentes emergentes em ambientes aquáticos, é evidenciado o papel dos pesticidas em território nacional como contribuintes para a contaminação dos corpos d'água. O cultivo de cana-de-açúcar é uma das práticas agrícolas que mais faz uso de agrotóxicos em território nacional, cerca de 10% do total desses compostos químicos utilizados no Brasil são aplicados nessas plantações. Esse tipo de plantio chega a cobrir uma área superior a 300 mil hectares do território nas proximidades do rio Paraná, situado na região do Pontal do Paranapanema – SP, o que revela a importância de se analisar o impacto causado por pesticidas nos ambientes aquáticos da região. Os danos gerados em virtude de pesticidas têm se tornado um problema cada vez mais recorrente na atualidade, já que são capazes de persistir no ambiente, gerando graves malefícios aos organismos, agindo como desreguladores endócrinos e causando doenças. A via de degradação fotoquímica é a mais eficiente para a remoção de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos, considerando sua capacidade de degradar compostos resistentes aos processos bióticos. Neste contexto, foi de interesse desse estudo determinar o destino ambiental fotoquímico dos pesticidas atrazina e diuron no rio Paraná, tendo em vista que esses herbicidas são comumente aplicados em plantios de cana. Através do levantamento de dados sobre a reatividade dos pesticidas, da coleta de amostras d'água do rio Paraná, de análises laboratoriais a fim de caracterizar estas amostras e de simulações por meio de modelo matemático implementado no software APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics), foram obtidos os tempos de meia-vida para os pesticidas de interesse. Conforme os resultados, a atrazina e diuron apresentaram tempos de meia-vida de até 18 dias e 59 dias, respectivamente.



## 1. INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Paraná, situada na região do Pontal do Paranapanema – SP, apresenta predominância do cultivo de cana-de-açúcar em seu território, revelando um fator contribuinte para a contaminação dos ambientes aquáticos no local, considerando que essa prática agrícola está entre os tipos de cultivo que mais fazem uso de agrotóxicos no Brasil; entre esses pesticidas estão a atrazina e o diuron, herbicidas comumente aplicados nessas plantações para o controle de pragas (Acayaba, 2017; Silva *et al.*, 2017).

Os pesticidas são contaminantes emergentes (CEs) caracterizados como desreguladores endócrinos, já que mesmo em concentrações baixas, podem interferir no sistema endócrino dos organismos, além de causar danos ao sistema imunológico, nervoso e reprodutivo (Muzardo e Graciani, 2015).

Os processos de atenuação fotoquímica representam uma importante via de remoção de pesticidas e outros CEs em ambientes aquáticos (Carena e Vione, 2020). Essas reações podem ocorrer de duas formas: de maneira direta, na qual o poluente absorve os raios solares e sofre transformações, ocasionando sua degradação; de forma indireta, quando as espécies químicas presentes no corpo d'água (como nitrato e nitrito) absorvem a radiação solar e dão origem às espécies reativas intermediárias (RIs), essas espécies, por sua vez, irão degradar os contaminantes (Vione *et al.*, 2018).

Apesar de sua importância, ainda há poucas informações sobre o destino ambiental fotoquímico de contaminantes emergentes na literatura, portanto se enfatiza a importância de estudar essa via de degradação. No presente estudo, é dado enfoque aos pesticidas aplicados no plantio de cana-de-açúcar frente ao potencial de atenuação fotoquímica desses poluentes no rio Paraná, um dos principais rios situados no Pontal do Paranapanema.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os resultados de persistência fotoquímica dos pesticidas atrazina e diuron no inverno, calculados a partir das médias entre os meses de junho, julho e agosto, considerando as datas das coletas de amostras no rio Paraná. A amostragem foi realizada em três pontos ao longo do curso do rio, em virtude de sua caracterização mensal, para obtenção de parâmetros químicos como: concentrações de nitrato, nitrito, carbonato e carbono orgânico total (TOC).

### 2.1. Meia-Vida dos Pesticidas Atrazina e Diuron

O destino ambiental fotoquímico dos herbicidas foi analisado através dos tempos de meia-vida determinado para ambos os compostos. Os valores de meia-vida em função da atenuação fotoquímica foram gerados a partir do software APEX, com base na inserção dos parâmetros químicos das águas do rio Paraná e da reatividade destes poluentes, conforme é apresentado na Figura 1 a seguir.

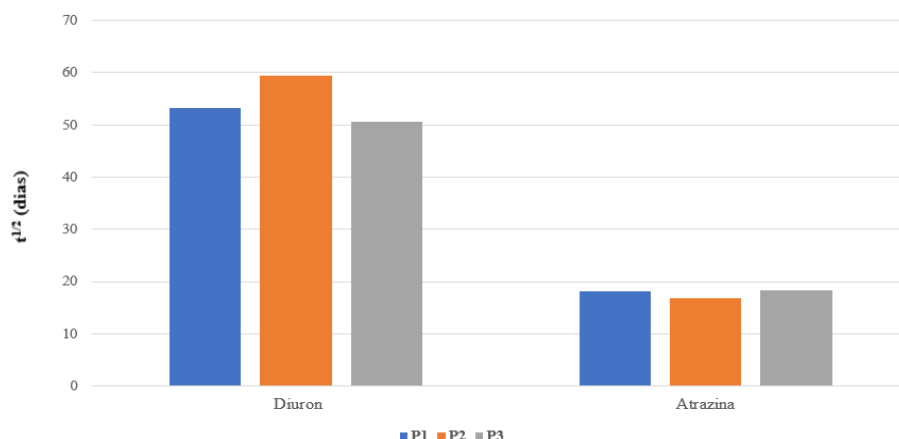


Figura 1 – Tempo de meia-vida dos pesticidas atrazina e diuron no rio Paraná, considerando a estação de inverno.

Ao analisar a Figura 1, nota-se que o pesticida diuron apresentou persistência superior à atrazina nos três pontos de amostragem do rio Paraná, com resultados que variaram entre 50 e 59 dias para o primeiro contaminante e de 16 a 18 dias para o segundo. Esse resultado se deve ao pesticida atrazina ser mais reativo frente as espécies reativas intermediárias (RIs), de fato as constantes cinéticas de segunda ordem de reação entre a atrazina e as RIs são até três vezes maiores que as constantes cinéticas de reação entre essas espécies reativas e o pesticida diuron (Carena e Vione, 2020; Olasehinde *et al.*, 2013).

Esses compostos já tiveram seus valores de meia-vida detectados com resultados até quatro vezes maior para a atrazina e em até vinte vezes maior para o diuron, porém nesses casos era considerada apenas a hidrólise como responsável pela redução de suas concentrações (Britto, 2011; Dias *et al.*, 2018). Desse modo, nota-se que a via fotoquímica pode demonstrar maior eficiência na remoção de poluentes no meio aquoso em comparação a outros tipos de processos de degradação.

Observando cada pesticida individualmente, o diuron apresenta um menor tempo de meia-vida no ponto 3, enquanto para a atrazina o menor tempo de meia-vida foi obtido no ponto 2, com um valor próximo a 16 dias. Esses resultados se aproximam muito de valores detectados na literatura, como no estudo de Carena e Vione (2020), o qual analisou a fotodegradação de contaminantes em rios europeus e apontou que as RIs apresentaram importância similar na degradação do herbicida atrazina, além de calcular seu tempo de meia-vida relacionado à atenuação fotoquímica e obter valor de aproximadamente 20 dias, resultado muito semelhante ao obtido no presente trabalho.

### 3. CONCLUSÃO

O destino ambiental fotoquímico da atrazina e do diuron no rio Paraná, analisado conforme

os tempos de meia-vida desses contaminantes durante o inverno, evidencia a importância da atenuação fotoquímica no corpo hídrico analisado.

Para o pesticida atrazina, a atenuação fotoquímica se mostrou mais eficiente de modo geral, visto que seu período de meia-vida previsto chegou a ser três vezes menor do que o determinado para o diuron nas águas do rio Paraná. Apesar de seu valor mais elevado, a degradação fotoquímica do diuron ainda se mostra muito eficiente na remoção desse contaminante no corpo hídrico, levando em consideração que os valores de meia-vida detectados para o herbicida na literatura eram até vinte vezes maiores do que o calculado em função da fotodegradação indireta do contaminante.

Os resultados apresentados mostram que o tempo de permanência destes poluentes nos corpos hídricos é suficiente para que os pesticidas estudados atinjam espaços de lazer e de captação de água para abastecimento, podendo causar danos ao ecossistema e à saúde humana. Sendo assim, é recomendável que processos de tratamento eficientes na remoção deste poluentes sejam aplicados em estações de tratamento de água proveniente do rio Paraná, como por exemplo os processos oxidativos avançados.

#### 4. REFERÊNCIA

ACAYABA R D, Ocorrência de agrotóxicos usados na cana-de-açúcar em corpos d'água do Estado de São Paulo. Tese (Mestrado em Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2017.

BRITTO B, Pesticidas no alto do rio Poxim e os riscos de contaminação. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

CARENA L, VIONE D, Mapping the photochemistry of european mid-latitudes rivers: an assessment of their ability to photodegrade contaminants. *Molecule*, v. 25, p. 1-14, 2020.

DIAS A C L, SANTOS J M B, SANTOS A P, BOTTREL S E C, PEREIRA R O, Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. *Rev. Intern. Ciênc.*, v. 8, p. 234-253, 2018.

MUZARDO G A, GRACIANI F S, Environmental impact organochlorine pesticides: Dieldrin, Endrin and Endosulfan. *Espacios*, v. 36, n. 6, 2015.

OLASEHINDE E, HASAN N, OMOGBEHIN S A, KONDO H, SAKUGAWA H, Hydroxyl radical mediated degradation of diuron in river water. *Am J Sci*, v. 9, p. 29, 2013.

SILVA J S V, NEVES S M A S, BASOTTI I S, Cobertura vegetal e uso da terra na bacia hidrográfica no rio Paraná no estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. *Embrapa Informática Agropecuária*, p. 1-14, 2017.

VIONE D, ENCINAS A, FABBRI D, CALZA P, A model assessment of the potential of river water to induce the photochemical attenuation of pharmaceuticals downstream of a wastewater treatment plant (Gadiana River, Badajoz, Spain). *Chemosphere*, v. 198, p. 473-481, 2018.