

DESTINO AMBIENTAL FOTOQUÍMICO DO PESTICIDA ATRAZINA NO RIO PIRAPOZINHO - SP

G. S. FREITAS¹, A. C. F. BORGES¹, M. P. S. PARIZI¹ e A. M. LASTRE-ACOSTA²

¹ Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

² Universidade de São Paulo, Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados
E-mail para contato: g.freitas@unesp.br

RESUMO – A expansão do cultivo de cana-de-açúcar na região do Pontal do Paranapanema evidencia a expressividade do setor canavieiro no estado de São Paulo. Aliado a esse crescimento, está a preocupação com a presença de pesticidas nos corpos hídricos, ressaltando a atrazina. A persistência de poluentes em águas superficiais depende, entre outros fatores, de sua cinética de transformação, devido a processos principalmente abióticos. O conhecimento do destino da atrazina no meio ambiente é essencial para avaliar seus impactos. São escassos na literatura trabalhos que se dediquem a determinar a atenuação fotoquímica em rios brasileiros. Este artigo, portanto, pretende caracterizar as águas do rio Pirapozinho e determinar o seu potencial de atenuação fotoquímica durante o verão.

1. INTRODUÇÃO

O presente artigo tem como objetivo a caracterização das águas superficiais do Rio Pirapozinho, um dos principais rios da região do Pontal do Paranapanema, frente a determinação do potencial de atenuação fotoquímica do pesticida atrazina, durante o verão. O estudo tem origem na preocupação do uso de pesticidas, usados na melhoria da produção, que se intensificou com o aumento da cultura da cana-de-açúcar na região, o que pode afetar potencialmente corpos hídricos. O estudo abordou a realização de revisão bibliográfica, trabalhos de campo e análises laboratoriais e, por fim, a geração de gráficos através do software APEX.

A bacia hidrográfica do rio Pirapozinho localiza-se na 22ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Pontal do Paranapanema (UGRHI-22), oeste do estado de São Paulo. O Rio Pirapozinho, localizado entre os rios Paranapanema e Paraná, pertence ao conjunto dos principais rios da UGRHI- 22 (Rodrigues, 2017). Sua bacia tem uma área de aproximadamente 968 km² e abrange sete municípios. Três pontos de coleta do rio foram definidos para a caracterização: o ponto 1, próximo a Pirapozinho-SP e à estação de tratamento de esgoto (ETE), com influência urbana na qualidade da água; o ponto 2, próximo a Sandovalina-SP, cercado por plantação de soja, passível de caracterização da influência da agricultura; e o ponto 3, na Rodovia SP – 613, em Mirante do Paranapanema, trecho do rio onde há Área de Preservação Permanente (APP).

A atrazina é aplicada no controle de plantas infestantes em culturas como o milho e a cana-de-açúcar; esse ingrediente recebe o nome químico 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina, um herbicida de solubilidade em solução aquosa equivalente a 33 mgL^{-1} , implicando 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).

A degradação de micropoluentes está ligada à cinética de transformação, advinda de processos bióticos e abióticos - essa a principal via de remoção de poluentes orgânicos persistentes, destacando os processos fotoquímicos, constituídos por fotólise direta e indireta (Carena *et al.*, 2019). A fotólise direta ocorre pela absorção direta de luz solar (Lastre-Acosta *et al.*, 2018); na indireta, a luz é absorvida por compostos fotoativos, os fotossensibilizadores. Os micropoluentes podem reagir com RI's, como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radicais hidroxila ($^*\text{OH}$) ou estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}^*$), formados pela absorção de luz por espécies químicas como nitrato e nitrito. A quantificação de RI's formadas em corpos hídricos é essencial para a determinação da persistência de micropoluentes em ambientes aquáticos (Brodato e Vione, 2014).

Brodato e Vione (2014), desenvolveram o software APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Ocurring Xenobiotics), a fim de prever o destino de poluentes, considerando características ambientais e processos fotoquímicos. O programa considera variáveis como profundidade e composição química, além de quantidades padrão, como o rendimento quântico da fototransformação das RI's (Brodato e Vione, 2014).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise do nitrito e nitrato, foram realizadas curvas de calibração a partir de ensaios de concentrações conhecidas; em seguida, utilizando o Kit para determinação de nitrito Hanna HI93728-01 e o Kit para determinação de nitrato Hanna HI93707-01, realizou-se a leitura em espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary60 em 525nm para nitrato e 466nm para nitrito.

As análises de bicarbonato e carbonato foram realizadas através de titulação com ácido sulfúrico e alaranjado de metila, para determinação da alcalinidade total (T) e determinação da alcalinidade parcial (P) com alaranjado de metila. O pH foi medido através do Leitor de pH Hanna Instruments – modelo HI2002-02. Por fim, o Carbono Orgânico Total (TOC/DOC) foi calculado através do equipamento Shimadzu TOC-L, em parceria com o Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados-AdOx do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (CESQ/PQI-EPUSP).

A tabela 1 indica os resultados obtidos através da média aritmética das duas análises realizadas.

Tabela 1 – Resultados das análises referentes a média das coletas do verão

Ponto	Carbonato (mg/L)	Bicarbonato (mg/L)	Nitrito (ug/L)	Nitrato (mg/L)	TOC (mg/L)	pH
P1	67,50	0	189,44	7,59	4,36	7,09
P2	17,50	0	11,27	3,22	16,26	7,48
P3	18,00	0	11,03	2,83	21,11	7,42

Nota-se, na Tabela 1, elevada concentração de nitrito no ponto 1, indicando contaminação provinda de matéria orgânica vegetal ou animal (Costa *et al.*, 2018). Os valores encontrados de carbonatos foram elevados no ponto 1; os de bicarbonatos são nulos. Os valores de carbonato e bicarbonato relacionam-se à alcalinidade da amostra, que em alta concentração, indica a decomposição de matéria orgânica (Abreu, 2016). O nitrato, no ponto 1, apresentou valor elevado, significando a presença de fertilizantes ou resíduos animais (Mathiensen *et al.*, 2015). Em relação ao TOC, o ponto 3 apresentou a maior concentração, indicando concentração baixa de oxigênio, ou seja, a ocorrência de decomposição (Abreu, 2016). O pH semelhante entre os pontos e acima de 7 indica águas alcalinas (Santos *et al.*, 2015).

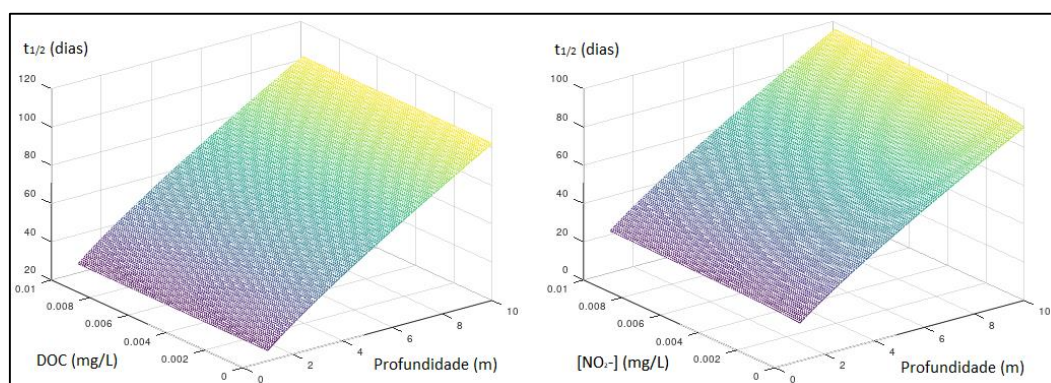


Figura 1 – Simulações obtidas através do APEX sob efeito de diferentes parâmetros (profundidade, concentração de nitrito, DOC/TOC) em pH 7.

Através da figura 1, é possível observar que, ao relacionar DOC e nitrito com profundidade, o tempo de meia vida da atrazina é menor com nitrito. Segundo Lastre-Acosta *et al.* (2018), concentrações elevadas de DOC indicam que a fotólise direta é afetada devido à competição entre substrato e CDOM por fótons de luz solar, por isso a degradação é mais rápida com o nitrito.

3. CONCLUSÃO

Dada a presença de nitrato, nitrito e carbonato nas amostras, infere-se a formação de espécies intermediárias no rio Pirapozinho, visto que essas moléculas, ao reagirem com a luz solar, formam espécies intermediárias, como $^{\bullet}\text{OH}$ e $^3\text{CDOM}^*$. Com a presença de RI's em meio aquático, a atrazina reage e se torna uma de suas principais fontes de degradação, como observado através dos resultados

obtidos a respeito de seu tempo de meia vida. Com isso, é de extrema importância o estudo do destino ambiental fotoquímico desse pesticida a fim de determinar a persistência em meio aquático e os benefícios da autodepuração.

4. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos nº 2019/13119-2 e nº2019/00696-1, pelo financiamento do projeto de pesquisa que possibilitou a realização de estudos e, conseqüentemente, a criação deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

Abreu, C. A. A. *Dinâmica do carbono orgânico total do rio Cuiabá – Mato Grosso*. Dissertação – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2016.

Bodrato, M. *et al.* APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-occurring Xenobiotics): A free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. *Environ. Sci. – Proc. Imp.*, v. 16, 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.

Costa, K. U. D. *et al.* *Diagnóstico da qualidade da água superficial em uma microbacia urbana*. In: *IX Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*. São Bernardo do Campo, SP, 2018.

Dias, A. C. L. *et al.* Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. *Rev. Int. de Ciên.*, v. 8, 2018.

Ismael, L. L.; Rocha, E. M. R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. *Ciênc. Saúde coletiva*, v. 24, 2019.

Lastre-Acosta, A. M. *et al.* Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin: kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 26, 2018.

Matthiensen, A. *et al.* Monitoramento e diagnóstico da qualidade da água do rio dos Queimados, Concórdia, SC. In: *XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, 2015.

Rodrigues, B. M. *Cartografia aplicada à análise ambiental de bacia hidrográfica – um estudo de caso na bacia do rio Pirapozinho*. Dissertação – Universidade do Oeste Paulista Unoeste, 2017.

Santos, C. P. *et al.* Avaliação da qualidade da água superficial da Lagoa do Bairro Nossa Senhora Aparecida – Pirapora (MG) a partir de parâmetros físico-químicos. *Rev. Casa Geo. Sobral*, 2015.

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.