

POTENCIAL DE GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA NOS RIOS SANTO ANASTÁCIO E PIRAPOZINHO - SP

Natália Garcez Rodrigues¹
Gabriela de Souza Freitas²
Arlen Mabel Lastre-Acosta³
Marcela Prado Silva Parizi⁴

Recursos Hídricos e Qualidade da Água

Resumo

A degradação fotoquímica induzida pela reação com o radical hidroxila é reconhecida como uma das vias mais eficientes para remoção de poluentes emergentes em ambientes aquáticos superficiais. Devido a sua baixa seletividade e alta reatividade, esse radical demonstra resultados muito eficientes frente à destinação ambiental fotoquímica de contaminantes (como pesticidas) em meio aquoso. Nas bacias hidrográficas dos rios Santo Anastácio e Pirapozinho, dois dos corpos hídricos mais importantes localizados no Pontal do Paranapanema – SP, se torna crescente a preocupação em analisar os impactos nos ambientes aquáticos causados pela intensiva aplicação de agrotóxicos nos plantios de cana-de-açúcar da região, tendo em vista que esses compostos são capazes de persistir no ambiente, podendo atingir locais de abastecimento público e causar graves danos à saúde humana. Dessa forma, buscou-se no presente estudo avaliar o potencial de geração dos radicais hidroxila nos rios Santo Anastácio e Pirapozinho, de modo a analisar a eficiência da atenuação fotoquímica desencadeada pela reação entre contaminantes e a espécie reativa de interesse. Com base nos resultados obtidos, constatou-se que o rio Pirapozinho seria mais favorável à geração do $\cdot\text{OH}$, porém ambos os corpos d'água apresentaram concentrações relevantes para o radical (com valores máximos entre 3 e $4,5 \times 10^{-17}$ mol L⁻¹), propiciando uma eficiente atenuação fotoquímica induzida pela reação entre poluentes e a espécie química analisada.

Palavras-chave: Radical Hidroxila; Rio Santo Anastácio; Rio Pirapozinho; Atenuação Fotoquímica.

¹Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista, departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente, natalia.garcez@unesp.br.

²Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista, departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente, g.freitas@unesp.br.

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

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

INTRODUÇÃO

Os rios Santo Anastácio e Pirapozinho são importantes corpos hídricos localizados na região do Pontal do Paranapanema – SP, tendo em vista a extensão de seus cursos (passando por mais de 10 municípios do estado de São Paulo) e sua utilização para abastecimento público, dessedentação de animais e irrigação de plantações (Dibieso, 2013).

Tanto o rio Santo Anastácio quanto o Pirapozinho apresentam sobre o território de suas bacias hidrográficas o uso do solo voltado para a plantação de cana-de-açúcar, prática agrícola comumente aplicada na região do Pontal (Rodrigues *et al.*, 2019; Dibieso, 2013). A predominância desse tipo de cultivo na região se torna um fator preocupante ao se considerar o potencial de contaminação de ambientes aquáticos causada pela aplicação de agrotóxicos nesses plantios.

O cultivo de cana-de-açúcar é uma prática que requer uso intensivo de agrotóxicos, somente em território nacional cerca de 10% do total de pesticidas aplicados na agricultura é voltado para a cana (Acayaba, 2017). Conforme se caracterizam como contaminantes emergentes (CEs), os agrotóxicos são capazes de chegar até ambientes aquáticos devido à sua permanência no solo, além de serem persistentes no ambiente aquático por resistirem aos processos de degradação bióticos ou abióticos, assim como aos procedimentos aplicados pelas estações de tratamento de água ou esgoto (Dias *et al.*, 2018; Montagner *et al.*, 2017; Muzardo e Graciani, 2015).

Pesticidas e outros CEs comumente detectados em ambientes aquáticos são conhecidos pelo seu alto potencial de causar danos à saúde humana e animal, considerando seu potencial carcinogênico, interferências no sistema endócrino e reprodutivo, entre outros malefícios (Lopes e Albuquerque, 2018).

Dessa forma, é possível apontar a via de degradação fotoquímica como uma forma eficiente de remoção desses contaminantes do meio aquático. Conforme apresentado no estudo de Wang *et al.* (2021), as reações provocadas pela ação da luz solar (fotólise) se mostraram eficientes em uma lagoa de tratamento de esgoto frente à atenuação fotoquímica do pesticida diuron e do fármaco carbamazepina. Carena e Vione (2020), ao mapearem a fotodegradação de micropoluentes em rios europeus, também observaram a eficiência das

reações fotoquímicas na remoção de CEs (atrazina e ibuprofeno) nos ambientes aquáticos estudados.

A fotólise pode ocorrer de maneira direta, quando o contaminante absorve a radiação solar e é decomposto; ou de maneira indireta, quando as espécies químicas (tais como nitrato e nitrito) presentes na água absorvem os raios solares, se transformando em espécies reativas intermediárias – como o radical hidroxila – que por sua vez irão reagir com o contaminante, ocasionando sua degradação (Vione *et al.*, 2018).

A fotólise, por depender dos parâmetros químicos do ambiente aquático (como a presença de espécies químicas e a incidência solar sobre o meio aquoso), é influenciada por fatores sazonais e geográficos, portanto também se torna relevante analisar como a variação das características do ambiente aquático no decorrer das estações podem interferir nas reações fotoquímicas. Esse fator foi descrito no estudo de Vione *et al.* (2018), o qual observou um menor potencial de degradação fotoquímica durante o inverno, ao analisar a atenuação de fármacos no rio Guadiana, na Espanha.

O radical hidroxila é conhecido como um agente oxidante extremamente importante, considerando que essa espécie reativa não apresenta grande seletividade e é capaz de reagir instantaneamente com poluentes orgânicos e outros tipos de compostos químicos (Gligorovski *et al.*, 2015). De acordo com os resultados apontados no estudo de Wang *et al.* (2021), ao ser comparado com outras vias de degradação, o $\bullet\text{OH}$ se destacou frente à indução da fotólise indireta nos herbicidas diuron e simazina, assim como no fármaco carbamazepina.

Considerando seu papel como uma das principais vias de remoção de poluentes persistentes em ambientes aquáticos, o presente estudo buscou simular o potencial de geração do radical hidroxila nos rios Santo Anastácio e Pirapozinho, permitindo avaliar a atenuação fotoquímica de contaminantes emergentes nesses corpos hídricos, ocasionada pela reação entre CEs e o $\bullet\text{OH}$.

METODOLOGIA

Para a elaboração desse estudo, foram realizadas coletas mensais em três trechos

distintos dos corpos hídricos de interesse ao longo de 12 meses, possibilitando a caracterização desses ambientes aquáticos considerando os seguintes parâmetros químicos: nitrato, nitrito, carbonato, bicarbonato, carbono orgânico total, pH e temperatura.

A temperatura da água foi medida diretamente no local, com o auxílio de um termômetro apropriado e, em seguida, as amostras foram levadas ao laboratório para a realização das análises.

O pH das amostras foi medido com o auxílio do equipamento HI2002-02 - Hanna Instruments. Já para a obtenção das concentrações de nitrato e nitrito, foram utilizados os kits reagentes Hanna HI93728-01 e Hanna HI93707-01, respectivamente. Além disso, também se utilizou um espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary60, operando em 525 nm para o nitrato e em 466 nm para o nitrito, de modo que fossem obtidos os valores de absorvância em cada amostra. Após a obtenção desses resultados, foram realizados os cálculos para a determinação das concentrações de nitrato e nitrito.

Através do método titulométrico, foi realizada a avaliação da alcalinidade para a obtenção das concentrações de carbonato e bicarbonato. Esse procedimento se baseou na determinação da alcalinidade total (T), utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) e solução indicadora (alaranjado de metila e fenolftaleína) na titulação. A partir dos resultados das titulações, foram calculadas as concentrações expressas em mg L⁻¹ para bicarbonato e carbonato. Quanto ao parâmetro químico carbono orgânico total (COT), a determinação de sua concentração foi efetuada com auxílio do equipamento Shimadzu TOC-L. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

O software APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics) foi a ferramenta utilizada para simular a geração de radicais hidroxila (\bullet OH) em termos de mol L⁻¹. Para isso, foram inseridas no programa as concentrações dos parâmetros de nitrato, nitrito, COT e carbonato, com base na caracterização química dos rios Santo Anastácio e Pirapozinho. Após simular a geração da espécie química de interesse, foi utilizado o *software* QGIS na versão 2.18.22 para a elaboração dos mapas contendo os rios Pirapozinho e Santo Anastácio dentro dos limites do Pontal do Paranapanema – SP, assim como a localização dos locais de amostragem e as concentrações de \bullet OH determinadas pelo APEX em cada ponto de coleta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises laboratoriais, foi possível caracterizar os rios de interesse para este estudo, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 01 a seguir. Conforme as coletas mensais, calculou-se a média entre os meses correspondentes à cada estação para determinar os valores sazonais dos parâmetros considerados.

Tabela 01: Caracterização sazonal dos rios Santo Anastácio e Pirapozinho

| Rio Santo Anastácio - SP | | | | | |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|
| Ponto | Estação¹ | Nitrato² | Nitrito³ | COT⁴ | Carbonato⁵ |
| Ponto 1 | Primavera | 7.32 | 0.03 | 11.50 | 32.00 |
| | Verão | 5.52 | 0.03 | 11.49 | 38.75 |
| | Outono | 6.28 | 0.03 | 14.18 | 37.50 |
| | Inverno | 30.83 | 0.10 | 14.18 | 34.00 |
| Ponto 2 | Primavera | 5.79 | 0.06 | 15.27 | 42.00 |
| | Verão | 4.76 | 0.15 | 8.16 | 42.00 |
| | Outono | 10.99 | 0.04 | 16.32 | 64.00 |
| | Inverno | 21.33 | 0.08 | 16.32 | 41.00 |
| Ponto 3 | Primavera | 2.22 | 0.01 | 7.47 | 118.00 |
| | Verão | 6.90 | 0.03 | 3.09 | 91.00 |
| | Outono | 4.05 | 0.03 | 6.16 | 119.00 |
| | Inverno | 6.10 | 0.03 | 6.16 | 95.00 |
| Rio Pirapozinho - SP | | | | | |
| Ponto | Estação¹ | Nitrato² | Nitrito³ | COT⁴ | Carbonato⁵ |
| Ponto 1 | Primavera | 3.10 | 132.64 | 8.86 | 65.25 |
| | Verão | 7.60 | 189.44 | 10.96 | 67.50 |
| | Outono | 4.33 | 87.50 | 13.52 | 67.00 |
| | Inverno | 4.17 | 139.40 | 12.29 | 82.00 |
| Ponto 2 | Primavera | 2.97 | 18.71 | 8.14 | 17.50 |
| | Verão | 3.22 | 11.27 | 11.87 | 17.50 |
| | Outono | 6.88 | 22.87 | 6.93 | 16.50 |
| | Inverno | 9.53 | 33.34 | 10.77 | 15.00 |
| Ponto 3 | Primavera | 2.32 | 12.96 | 7.36 | 15.00 |
| | Verão | 2.83 | 11.03 | 14.58 | 18.00 |
| | Outono | 5.50 | 20.17 | 8.00 | 17.00 |
| | Inverno | 7.68 | 28.39 | 8.76 | 15.67 |

¹ (Estação) = valores sazonais obtidos com base na média entre os meses correspondentes à cada estação do ano. ² (Nitrato) = NO₃ em unidade de mg L⁻¹. ³ (Nitrito) = NO₂ em unidade de µg L⁻¹. ⁴ (Carbono Orgânico Total) = em unidade de mg L⁻¹. ⁵ (Carbonato) = CO₃ em unidade de mg L⁻¹.

Os parâmetros analisados são de interesse para o presente estudo devido à sua influência na geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, na degradação de contaminantes a partir das reações fotoquímicas intermediárias. Como exemplo, pode-se apontar o nitrato e o nitrito, espécies químicas que são fontes fotoquímicas para o radical hidroxila, de modo que ao absorverem a radiação solar incidente sobre o ambiente aquático, sofrem reações que tem como produto o [•]OH (Fabri *et al.* 2015).

Conforme a Tabela 01, as concentrações de nitrato variaram entre 2,22 e 30,83 mg L⁻¹, considerando os resultados de ambos os rios. Apesar da grande variação, esses valores são semelhantes aos que foram encontrados no estudo de Vione *et al.* (2018), que detectou concentrações dessa espécie química no entorno de 0,3 até 21,7 mg L⁻¹.

A presença de nitrito em águas superficiais, assim como outros compostos nitrogenados, está relacionada a diversas fontes, como ao escoamento de águas pluviais em áreas agrícolas, lançamentos de esgotos sanitários e efluentes industriais, mecanismos de fixação química e biológica da atmosfera, entre outros (CETESB, 2016). Os resultados do nitrito apresentados na Tabela 01 para o rio Pirapozinho apontam valores até 10.000 vezes superiores às concentrações dessa espécie no rio Santo Anastácio.

Os valores apresentados na Tabela 01 se assemelham aos dados apresentados nos estudos de Vione *et al.* (2018), com concentrações entre 111 e 1.580 µg L⁻¹. Portanto, apesar da divergência entre os resultados nos dois rios, ambos estão em conformidade com o que é encontrado na literatura.

A matéria orgânica dissolvida, que pode ser lida em termos de carbono orgânico, é uma das principais fontes de radicais hidroxila em águas superficiais (Vione *et al.*, 2018). As concentrações de carbono orgânico total (COT) variaram entre 3,09 até 16,32 mg L⁻¹, resultados similares aos encontrados na literatura, no entorno de 6,10 até 10,29 mg L⁻¹ (Vione *et al.*, 2018).

O carbonato apresentou resultados entre 15 mg L⁻¹ (no Ponto 3 do rio Pirapozinho) e 119 mg L⁻¹ (no Ponto 3 do Santo Anastácio), semelhantes aos detectados no estudo de Vione *et al.* (2018), ao analisar o potencial de atenuação fotoquímico de fármacos no rio

Guadiana, na Espanha. Os resultados encontrados no estudo variaram entre 20,33 e 34,18 mg L⁻¹ obtidos em termos de carbono inorgânico (Vione *et al.*, 2018). O carbonato é caracterizado como um sumidouro de •OH, visto que pode sofrer oxidação ao reagir com radicais hidroxila presentes no meio aquoso, assim dando origem à outras espécies reativas intermediárias que também participam das reações fotoquímicas, como o íon carbonato (CO₃⁻) (Vione *et al.*, 2018).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 01, foram geradas no *software APEX* os modelos para a simulação da geração de radicais hidroxila nos rios analisados. Após a obtenção das concentrações dessa RI, foi elaborado no *software QGIS* (versão 2.18.22) o mapa indicado na Figura 01 a seguir.

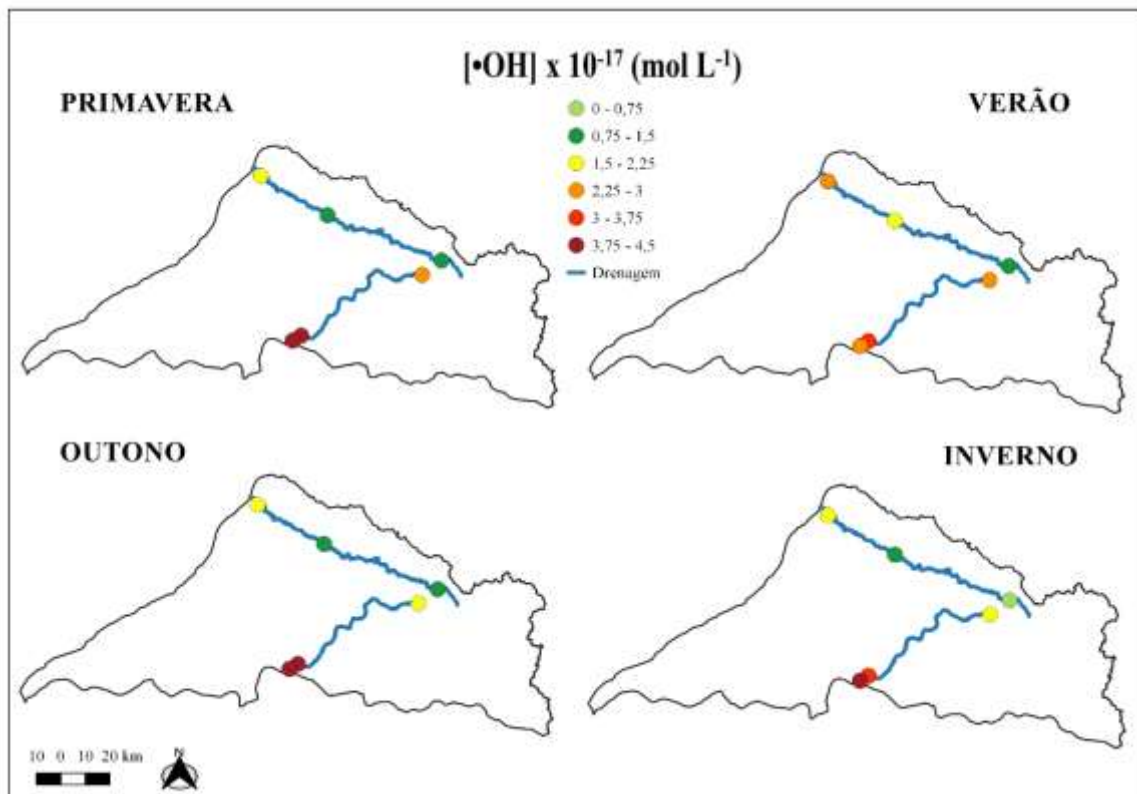


Figura 01: Geração sazonal de radicais hidroxila nos rios Santo Anastácio e Pirapozinho.

Analisando a Figura 01, ao comparar os resultados dos dois corpos d'água, nota-se que a geração de radicais hidroxila é mais favorecida no rio Pirapozinho, considerando que nas quatro estações esse corpo hídrico apresentou concentrações entre 1,5 e 4,5 x 10⁻¹⁷ mol

L⁻¹. Já no Santo Anastácio, a maior concentração simulada para o •OH foi de 3×10^{-17} mol L⁻¹ detectada no verão; nas estações primavera, outono e inverno os valores variaram no entorno de 0 até $2,25 \times 10^{-17}$ mol L⁻¹.

Com base nesses dados, é possível dizer que no rio Pirapozinho a degradação fotoquímica de contaminantes ocasionada pela sua reação com o radical hidroxila seria mais eficiente do que no rio Santo Anastácio. Porém, ambos os corpos hídricos demonstram potencial satisfatório para atenuação de poluentes, visto que as concentrações simuladas são similares às apresentadas no estudo de Carena e Vione (2020), cujos resultados variavam entre 0 e 2×10^{-16} mol L⁻¹, sendo suficientes para proporcionar uma atenuação fotoquímica eficiente na degradação de contaminantes como o herbicida atrazina e o fármaco carbamazepina em rios europeus.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a análise do potencial de geração do radical hidroxila nos rios de interesse da região do Pontal do Paranapanema – SP, observou-se que o rio Pirapozinho ofereceria maior favorecimento à formação da espécie reativa intermediária considerada no presente estudo, visto que ao ser comparado com o rio Santo Anastácio, proporcionou valores mais elevados para as concentrações de •OH em todas as estações do ano.

Embora tenha ocorrido uma predominância para a geração de radicais hidroxila em um dos corpos hídricos, ambos os rios analisados demonstraram um potencial relevante para a formação de •OH. Além disso, também foi possível constatar que a atenuação fotoquímica de contaminantes pela reação com o radical hidroxila apresenta notório potencial nos corpos d'água analisados.

Dessa forma, se enfatiza a importância de estudar as vias de degradação fotoquímica e o seu impacto nos ambientes aquáticos da região do Pontal, especialmente ao se considerar a intensa aplicação de pesticidas nos plantios de cana-de-açúcar do local e a consequente contaminação de águas superficiais nas proximidades desses cultivos.

A AGRADECIMENTOS

As autoras gostariam de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e institucional que, através do processo nº 2019/13219-7 e processo nº 2019/00696-1, tornou possível a realização do presente estudo.

R REFERÊNCIAS

ACAYABA, R. D. A. **Ocorrência de agrotóxicos usados na cana-de-açúcar em corpos d'água do Estado de São Paulo**. 84 f. Tese (Mestrado em Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2017.

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.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Qualidade das águas Interiores do Estado de São Paulo: Apêndice E**. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas de Amostragem. São Paulo: CETESB, 2016.

DIAS, A. C. L; SANTOS, J. M. B; SANTOS, A. S. P; BOTTREL, S. E. C; PEREIRA, R. O. **Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática**. Revista Internacional de Ciências, v.8, n.2, p.234-253, 2018.

DIBIESO, E. P. **Planejamento ambiental e gestão dos recursos hídricos: estudo aplicado à bacia hidrográfica do manancial do alto curso do Rio Santo Anastácio – SP**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, 2013.

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.

GLIGOROVSKI, S; STREKOWSKI, R; BARBATI, S; VIONE, D. **Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$)**. Chemical Reviews, v.115, p.13051-13092, 2015.

LOPES, C. V. A; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. **Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática**. Saúde debate, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

MONTAGNER, C. C; VIDAL, C; ACAYABA, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas no Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios**. Química Nova, v.40, n.9, p.1094-1110, 2017.



MUZARDO, G. A; GRACIANI, F. S. **Impacto ambiental de pesticidas organoclorados: dieldrin, endril e endosulfan.** Espacios, v.36, n.6, p.8, 2015.

RODRIGUES, B. M; OSCO, L. P; ANTUNES, P. A; RAMOS, A. P. M. **Avaliação da influência do uso e cobertura da terra na qualidade das águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Pirapozinho (SP).** Revista Brasileira de Geografia Física, v.12, n.03, p.738-753, 2019.

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.

WANG, Y; FAN, L; JONES, O. A. H; RODDICK, F. **Quantification of seasonal photo-induced formation of reactive intermediates in a municipal sewage lagoon upon sunlight exposure.** Science of the Total Environment, v.765, n.142733, 2021.