

Degradação do agrotóxico clorpirifós (Lorsban®) por processo UVC / H₂O₂

RESUMO

Andressa Assunção Naico
assuncao@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil.

Rubia Matos de Lima
rubiamatoslima@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil.

Marcus Vinicius de Liz
marcusliz@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil.

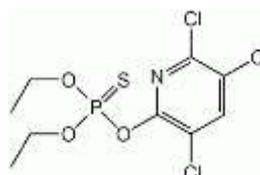
O clorpirifós é um dos agrotóxicos organofosforados mais utilizados no mundo devido ao seu amplo espectro de atuação. Porém, o uso de agrotóxicos, algumas vezes de forma indiscriminada, acaba por contaminar o meio ambiente, principalmente corpos d'água e solos. Estudos recentes tem mostrado a presença de agrotóxicos até mesmo em fontes de água potável, sendo indicio da ineficiência dos processos de tratamento convencionais de águas na sua remoção. Uma alternativa para o efetivo tratamento de água são os processos avançados de oxidação (AOPs) que tem se destacado por atingirem elevadas taxas de remoção de agrotóxicos de soluções contaminadas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo UV/H₂O₂ na degradação do agrotóxico comercial do clorpirifós (Lorsban®). Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator de bancada utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W, imersa na solução protegida por um bulbo de quartzo. Foi usado H₂O₂ na concentração de 100 mg L⁻¹. Foram avaliadas amostras aquosas de Lorsban, 600 mL, 200 µg L⁻¹, pH natural (5,2). O clorpirifós foi detectado e quantificado por HPLC-DAD. Após 30 minutos de reação foram alcançadas remoções de 97,97%. Apesar do alto nível de degradação obtido a concentração residual do pesticida, 3,51 µg L⁻¹, ainda apresenta valores que podem se mostrar tóxicos no ambiente. Na continuidade do trabalho pretende-se prolongar o tempo de tratamento buscando-se reduzir ainda mais a concentração do pesticida.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes. Pesticida. POA.

INTRODUÇÃO

O clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato) foi sintetizado em 1965 e é um dos agrotóxicos organofosforados mais utilizados no mundo devido ao seu amplo espectro de atuação. Pertence à classe dos inseticidas, formicidas e acaricidas, sendo utilizados no controle de insetos em culturas agrícolas e hortícolas tais como grãos, algodão, castanhas e frutas. Ele também é utilizado no âmbito doméstico para proteção de gramados, plantas ornamentais e em produtos de proteção animal (MAURIZ et al., 2006). A estrutura do clorpirifós pode ser vista na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química do composto clorpirifós.



Fonte: Wikipédia

O uso de agrotóxicos, algumas vezes de forma indiscriminada, acaba por contaminar o meio ambiente, principalmente corpos d'água e solos. Estudos recentes tem mostrado a presença de agrotóxicos até mesmo em fontes de água potável, sendo indício da ineficiência dos processos de tratamento convencionais de águas na sua remoção (ZHANG et al., 2011).

Uma alternativa para o efetivo tratamento de água são os processos avançados de oxidação (AOPs) que tem se destacado por atingirem elevadas taxas de remoção de agrotóxicos de soluções contaminadas. Os AOPs são processos baseados na produção in situ de radicais hidroxila (HO•) que, em um cenário ideal, podem levar à mineralização dos compostos orgânicos presentes nos efluentes (AMALRAJ e PIUS, 2015; RIBEIRO et al., 2015).

Especificamente no processo UV/H₂O₂, utilizado neste trabalho, o radical hidroxila é gerado pela fotólise do peróxido de hidrogênio em presença de radiação ultravioleta em comprimento de onda da ordem de 254 nm.

Apesar de diversos trabalhos serem encontrados na literatura a respeito do tratamento de pesticidas com diferentes tipos de AOPs, poucos são relacionados ao clorpirifós. A exposição humana ao clorpirifós e seus metabólitos inibem a enzima acetilcolinesterase e afetam o sistema nervoso. A exposição crônica está associada ao desenvolvimento de alguns tipos de câncer, doenças relacionadas ao sistema respiratório, defeitos congênitos, entre outros. Sintomas da intoxicação aguda incluem, por exemplo, náusea, dores de cabeça, contrações musculares, convulsões e o óbito. (AMALRAJ; PIUS, 2015)

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo UV/H₂O₂ na degradação do agrotóxico comercial do clorpirifós (Lorsban®).

MÉTODOS

Para quantificação do princípio ativo de clorpirifós, soluções de clorpirifós (aproximadamente 200 µg L⁻¹) foram preparadas a partir do produto comercial (Lorsban® 48%) com água de osmose reversa (Quimis). Antes e após tratamento

o CP foi quantificado baseado na metodologia de Nayak et al. (2016), com adaptações. Para as amostras tratadas, 100 mL da solução foram submetidos a extração líquido-líquido, com acetato de etila grau HPLC (4x10mL). O processo foi realizado em duplicata.

Os ensaios de degradação foram conduzidos em reator de bancada, com capacidade de 600 mL e equipado com refrigeração por água e agitação magnética. Foi utilizado como fonte de radiação uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W, imersa na solução protegida por um bulbo de quartzo. Utilizou-se solução aquosa de Lorsban®, na concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CP, com adição de H_2O_2 na concentração de 100 mg L^{-1} . O tempo de degradação foi de 30 min.

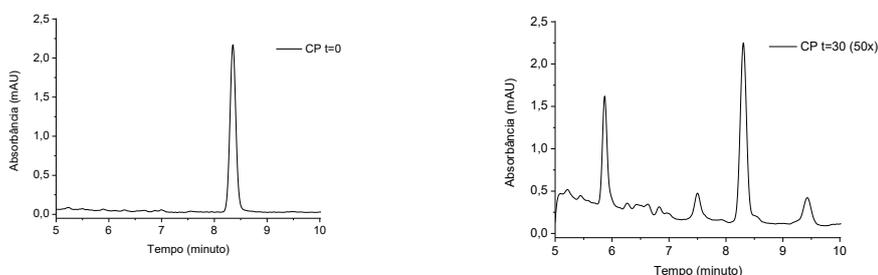
Transcorridos 15 e 30 minutos do processo de degradação foram quantificadas as concentrações residuais de H_2O_2 , através de metodologia espectrofotométrica, baseada na formação do complexo peróxido de titânio (IV) na presença de ácido sulfúrico (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009).

A determinação cromatográfica do CP, na solução inicial de trabalho e na solução degradada por 30 minutos, foi realizada por HPLC-DAD, utilizando método validado em trabalho anterior do grupo de pesquisa. Para isto utilizou-se um cromatógrafo a líquido (1260 Infinity, Agilent Technologies), coluna analítica Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm; 2,7 μm de diâmetro de partícula) e coluna guarda Poroshell 120 SB-C18 (2,1 x 5 mm; 2,7 μm). Sendo a vazão de 0,4 mL min^{-1} em eluição isocrática, com fase móvel constituída por acetonitrila (90%) e água (10%). Os cromatogramas foram obtidos em 290 nm (UTZIG, 2016).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de clorpirifós determinada na amostra inicial foi de $172,35 \pm 20,67 \mu\text{g L}^{-1}$. Após 30 minutos de tratamento pelo processo UVC/ H_2O_2 a concentração residual do composto foi $3,51 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ resultando num percentual de remoção de 97,97%. Os cromatogramas para quantificação do CP podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2: Cromatogramas do clorpirifós no tempo zero e após 30 minutos de tratamento pelo processo UVC/ H_2O_2 , pré-concentrado 50 vezes (vazão: 0,4 mL min^{-1} , eluição isocrática, ACN: H_2O (90%:10%), 290 nm)



Fonte: autoria própria.

Este resultado está de acordo com dados da literatura. Empregando um reator de filme fino e processo UVC/ H_2O_2 , Femia et al. (2013) obtiveram

degradações da ordem de 93% do CP para tempos de 20 minutos de tratamento, para 1,2 L de solução, 15 mg L⁻¹ de CP, 450 mg L⁻¹ de H₂O₂ e uma lâmpada UVC de 20W.

O acompanhamento da concentração de H₂O₂ durante o tratamento demonstrou que após 15 minutos de reação, 92,35% da concentração inicial de H₂O₂ já havia sido consumido. Uma nova alíquota de H₂O₂ foi adicionada ao reator, fazendo com que a concentração retornasse próximo ao valor inicial (100 mg L⁻¹). Ao final do processo, a concentração de H₂O₂ foi de 7,24 mg L⁻¹.

Considerando-se uma preocupação ambiental de não lançar resíduos no meio ambiente, que apresentem toxicidade, testes com maiores tempos de degradação devem ser realizados. Segundo dados da literatura, a respeito da toxicidade do clorpirifós padrão analítico, o valor de CE₅₀ para *Daphnia magna* varia entre 0,16 e 0,19 µg L⁻¹ (WHO, 2009, KIKUSHI; SASAKI; WAKABAYASHI, 2000). Para o Lorsban® o valor de CE⁵⁰ encontrado por Lima (2017), para o mesmo organismo, foi de 1,4 x 10⁻⁴ µg L⁻¹. Os resultados obtidos com 30 minutos de tratamento encontram-se acima destes valores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram a elevada eficiência na degradação do agrotóxico clorpirifós pelo processo UVC/H₂O₂. E também, os níveis de degradação encontrados foram próximos a outros estudos.

Para etapas futuras estão planejadas reações com maior tempo de duração, bom como a aplicação de testes de ecotoxicidade para uma melhor avaliação do processo, levando em conta também a toxicidade final e não somente a degradação do composto.

Degradation of chlorpyrifos (Lorsban®) agrochemical by UVC / H₂O₂ process

ABSTRACT

Chlorpyrifos is one of the most widely used organophosphorus pesticides in the world due to its wide spectrum of performance. However, the use of pesticides, sometimes indiscriminately, eventually contaminates the environment, especially water bodies and soils. Recent studies have shown the presence of agrochemicals even in potable water sources, indicating the inefficiency of the conventional water treatment processes in their removal. An alternative to effective water treatment is the advanced oxidation processes (AOPs) that have stood out because they achieve high rates of removal of pesticides from contaminated solutions. The present work had as objective to evaluate the UV / H₂O₂ process in the degradation of the commercial pesticide chlorpyrifos (Lorsban®). The degradation tests were conducted in a bench reactor using as a radiation source a high pressure mercury vapor lamp of 125 W immersed in the solution protected by a quartz bulb. H₂O₂ was used at the concentration of 100 mg L⁻¹. Aqueous samples of Lorsban, 600 mL, 200 µg L⁻¹, natural pH (5.2) were evaluated. Chlorpyrifos was detected and quantified by HPLC-DAD. After 30 minutes of reaction, 97.97% removals were achieved. Despite the high level of degradation obtained the residual concentration of the pesticide, 3.51 µg L⁻¹, still presents values that may be toxic to the environment. In the continuity of the work it is intended to prolong the treatment time in order to further reduce the concentration of the pesticide.

KEYWORDS: Micropollutants. Pesticide. AOP.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, Ministério Público do Trabalho e UTFPR, pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

AMALRAJ, A.; PIUS, A. **Photocatalytic degradation of monocrotophos and chlorpyrifos in aqueous solution using TiO₂ under UV radiation.** Journal of Water Process Engineering, 7, p. 94-101, 2015.

BRANDHUBER, P. J.; KORSHIN, G. **Methods for the detection of residual concentrations of hydrogen peroxide in advanced oxidation processes.** Alexandria, VA. Water Reuse Foundation, 2009.

FEMIA, J.; MARIANI, M.; ZALAZAR, C.; TISCORNIA, I. **Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H₂O₂ treatment: toxicity evaluation.** Water Science and Technology, 68, p.2279-2286, 2013.

KIKUCHI, M.; SASAKI, Y.; WAKABAYASHI, M. **Screening of organophosphate insecticide pollution in water by using Daphnia magna.** Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 47, p. 239-245, 2000.

LIMA, R. M. **Avaliação da radiação UVC, processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton na degradação do agrotóxico clorpirifós com acompanhamento da ecotoxicidade.** 2017. 93 f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

MAURIZ, E.; CALLE, A.; LECHUGA, L. M.; QUINTANA, J.; MONTOYA, A.; MANCLÚS, J. J. **Real-time detection of chlorpyrifos at part per trillion levels in ground, surface and drinking water by a portable surface plasmon resonance immunosensor.** Analytica Chimica Acta, 561, p. 40-47, 2006.

NAYAK, S. MUNIZ, J.; SALES, C. M.; TIKEKAR, R. V. **Fructose as a novel photosensitizer: Characterization of reactive oxygen species and an application in degradation of diuron and chlorpyrifos.** Chemosphere, 144, p. 1690-1697, 2016.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. **An overview on the advanced oxidation processes for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.** Environment International, 75, p. 33-51, 2015.

UTZIG, L. **Avaliação da fitotoxicidade, ecotoxicidade e genotoxicidade de clorpirifós após tratamento por radiação UVC e processo UV/H₂O₂**. 2016. 129f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em:

WHO – World Health Organization. **Specifications and evaluations for public health pesticides chlorpyrifos**. 2009.

ZHANG, Y.; HOU, Y.; CHEN, F.; XIAO, Z.; ZHANG, J.; HU, X. **The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: effect of parameters and the degradation pathway**. Chemosphere, 82, p. 1109-1115, 2011.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

NAICO, A. A.; LIZ, M. V. Degradação do agrotóxico clorpirifós (Lorsban®) por processo **UVC / H₂O₂**. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Andressa Assunção Naico

Rua Francisco Claudino Ferreira, número 759, Bairro Pinheirinho, Curitiba, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

