

Avaliação da degradação do pesticida Malation® 500 CE por processo UV/H₂O₂

Evaluation of degradation Malathion® 500 CE pesticide by UV/H₂O₂ process

RESUMO

Rafaela Imoski
rafaimoski@hotmail.com
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Curitiba,
Paraná, Brasil

Marcus Vinicius de Liz
marcusliz.utfpr@gmail.com
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Curitiba,
Paraná, Brasil

O malation é um pesticida organofosforado classificado como altamente tóxico, utilizado no combate ao mosquito *Aedes aegypti*. Os processos avançados de oxidação (AOP) vêm mostrando-se promissores para a degradação de micropoluentes, destacando-se o processo UV/H₂O₂. O objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação do pesticida Malation® 500 CE pelo processo UV/H₂O₂. Os experimentos foram realizados em reator fotoquímico de 1000 mL utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, nos tempos de 15, 30, 60 e 90 minutos. A concentração do Malation® 500 CE para as degradações foi 500 µg L⁻¹ e a de H₂O₂ foi 100 mg L⁻¹ com reinjeções a cada 10 minutos. Bioensaios com larvas do mosquito *Aedes aegypti* foram realizados para avaliar a atividade larvicida do composto. Em 90 minutos de fotólise, foram atingidos níveis de degradação acima de 95%. Para o processo UV/H₂O₂, em 30 minutos o sinal cromatográfico do pesticida não foi mais observado. Em relação aos bioensaios, foi observado efeito tóxico apenas em 90 minutos para o processo UV/H₂O₂. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o processo UV/H₂O₂ era o mais indicado para a degradação do pesticida comercial.

PALAVRAS-CHAVE: Processos avançados de oxidação. CLAE-DAD. Pesticidas organofosforados.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Malathion is a highly toxic organophosphate pesticide used to combat the *Aedes aegypti* mosquito. Advanced oxidation processes (AOP) have shown promise for the degradation of micropollutants, especially the UV/H₂O₂ process. This work aimed to evaluate the pesticide Malathion® 500 CE degradation by UV/H₂O₂ process. The experiments were carried out in a 1000 ml photochemical reactor using a 125 W mercury vapor lamp as a radiation source at times of 15, 30, 60 and 90 minutes. The concentration of Malathion® 500 CE for degradations was 500 µg L⁻¹ and that of H₂O₂ was 100 mg L⁻¹ with reinjects at every 10 minutes reaction. Bioassays with *Aedes aegypti* mosquito larvae were performed to evaluate the larvicidal activity of the compound. Within 90 minutes of photolysis, degradation levels above 95% were achieved. For the UV/H₂O₂ process, within 30 minutes the chromatographic signal of the pesticide was no longer observed. Regarding bioassays, toxic effects were observed only in 90 minutes for the UV/H₂O₂ process. From the obtained results, the conclusion is that the UV/H₂O₂ process was the most suitable for the degradation of the commercial pesticide.

KEYWORDS: Advanced oxidation process. HPLC-DAD. Organophosphates pesticides.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da produção agrícola, o uso de pesticidas tornou-se um método bastante defendido pelos agricultores e empresas produtoras desse tipo de composto como sendo essencial para o controle e prevenção de pragas (LINHARES, 2014; SILVA, 2011). O uso indiscriminado desses compostos traz diversas consequências graves quando liberado para o meio ambiente e para a população exposta (HOSHINO, 2009). Assim que são aplicados, os pesticidas podem passar por diferentes processos, como físicos, químicos ou biológicos, gerando consequências no ambiente, além de, cada vez mais, estarem sendo encontrados em diferentes matrizes ambientais (RIBEIRO, 2007).

A presença de pesticidas em matrizes como águas superficiais e, até mesmo, água potável, tem mostrado que os processos convencionais de tratamento não são suficientes para a adequada remoção desses compostos (KRALJ, 2007; ZHANG, 2010).

Desta forma, os processos avançados de oxidação (AOPs) têm sido estudados como uma alternativa de tratamento. Esses processos baseiam-se na geração *in situ* de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxila são extremamente reativos, não seletivos e possuem alto potencial padrão de oxidação (2,80V), podendo levar à degradação dos contaminantes, ou à conversão em novos compostos com maior biodegradabilidade (KRALJ, 2007). Entre os processos oxidativos avançados pode-se destacar o processo UV/H₂O₂, que se baseia na quebra da molécula de peróxido de hidrogênio por incidência de radiação UVC, formando o radical hidroxila (FADAEI, 2012; KRALJ, 2010).

O Malation é um pesticida organofosforado de massa molar 330,36 g mol⁻¹, solubilidade de 143 mg L⁻¹ em água a 20°C, pka em torno de 6,8 e coeficiente de partição octanol/água de 2,36. É um pesticida pertencente a classe dos organofosforados e a de inseticida e acaricida, e pode ser aplicado como pesticida foliar em alguns tipos de cultura. É classificado como altamente tóxico (classe III), porque atua na inibição da enzima acetilcolinesterase, que é a enzima responsável pela hidrólise da acetilcolina em acetato e colina, sendo rapidamente absorvido e distribuído pelo organismo, podendo estar associado a processos mutagênicos e carcinogênicos (ANVISA, 2018; DRUGBANK, 2019; PUBCHEM, 2018).

Neste sentido, em função da necessidade de tratamentos mais efetivos para a degradação desses compostos, bem como a importância ambiental e para saúde pública, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de degradação do pesticida Malation® 500 CE, pelo processo avançado de oxidação UV/H₂O₂, sendo monitorada sua concentração por cromatografia líquida acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) e acompanhamento da toxicidade dos subprodutos gerados através da atividade do meio frente aos ensaios com *Aedes aegypti*.

MATERIAIS E MÉTODOS

VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Através da triplicata das curvas analíticas, as condições cromatográficas foram definidas e os parâmetros de mérito como seletividade, limite de detecção (LD),

limite de quantificação (LQ), linearidade (r^2) e faixa linear de trabalho (F.L.T.) foram determinados.

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A determinação da eficiência do processo de extração, tal como os níveis de recuperação, foi feita utilizando-se uma solução de malation padrão cromatográfico em concentração 200 ng L⁻¹ preparada em água acidificada pH 3 com ácido clorídrico.

O método de extração em fase sólida foi realizado conforme o descrito por Ruiz-Gil (2008). O condicionamento foi realizado com 10 mL acetonitrila:diclorometano (1:1 v/v), seguido de 5 mL de metanol e 3 mL água ultrapura, em fluxo de 3 mL min⁻¹. Foi adicionado nas amostras 1% de metanol antes da passagem pelo cartucho. A eluição do cartucho foi feita com 3 mL de acetona, seguido de 3 mL de hexano:acetona (1:1 v/v) e 3 mL de hexano. Os solventes foram evaporados em fluxo suave de nitrogênio. A reconstituição das amostras foi feita com 0,25 mL de água ultrapura, de forma que o fator de concentração das amostras fosse 1000 vezes.

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA A DETECTOR DE ARRANJO DE DIODOS (CLAE-DAD)

O método cromatográfico utilizado para detecção e quantificação do princípio ativo malation é apresentado na tabela 1.

Tabela 1 – Condições cromatográficas

Coluna cromatográfica	Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Technologies) 4,6x150 mm, 2,7 µm		
Fase móvel e proporção	Acetonitrila:H ₂ O (70:30 v/v)		
Tipo de eluição	Gradiente		
	Tempo (min)	H ₂ O (%)	ACN (%)
	0	70	30
	30	30	70
Comprimento de onda monitorada	200 nm		
Vazão da fase móvel	0,3 mL min ⁻¹		

Fonte: Autora própria (2019)

TRATAMENTO POR FOTÓLISE E PROCESSO UV/H₂O₂

Os processos de tratamento foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada, com capacidade de 1000 mL, refrigerado por fluxo contínuo de água e de agitação mecânica. Utilizou-se radiação artificial a partir de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo

protetor, inserindo-a na solução com auxílio de bulbo de quartzo. Os tempos de degradação foram de 15, 30, 60 e 90 minutos.

A concentração inicial do Malation® CE utilizada nas degradações foi de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de H_2O_2 utilizada no processo H_2O_2 foi de 100 mg L^{-1} , com reinjeções a cada 10 minutos. As amostras resultados do processo tiveram o H_2O_2 residual abatido com uma solução de bissulfito de sódio 40% para a cromatografia e com solução de catalase bovina 4% para os bioensaios.

BIOENSAIOS COM LARVAS DO MOSQUITO *Aedes aegypti*

Os bioensaios foram realizados de acordo com Utzig et al. (2019) adaptado do método descrito pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1981).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

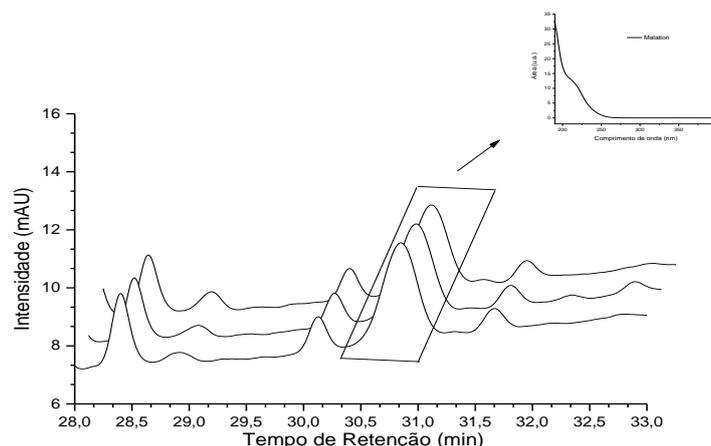
VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A faixa linear de trabalho foi definida de 100 a 550 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 16,51 e 50,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em relação ao coeficiente de correlação (r^2) obtido para a curva analítica foi de 0,9911, permitindo estabelecer os parâmetros de mérito.

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A Figura 1 apresenta os resultados da extração em fase sólida para o pesticida padrão.

Figura 1 – Cromatogramas em triplicata do processo de extração em fase sólida do pesticida Malation na concentração de 200 ng L^{-1}



Fonte: Autoria própria (2019)

Os resultados indicaram que a extração teve porcentagem de recuperação de 76%, com coeficiente de variação de 6%, dentro dos limites permitidos pela RDC nº 4/2012 (ANVISA, 2012).

FOTÓLISE E PROCESSO UV/H₂O₂ DO PESTICIDA MALATION® 500 CE

Para a fotólise, observou-se que o decaimento da concentração do malation já nos primeiros 15 minutos de reação foi de 30%. Em 30 minutos, a degradação do pesticida já atingia mais de 90%. A partir do tempo de 60 minutos, o pesticida malation já não era mais quantificado. Em 90 minutos, o pesticida malation estava abaixo do limite de detecção do método.

Já para o processo UV/H₂O₂ constatou-se que no tempo de 15 minutos de tratamento pelo processo UV/H₂O₂ mais de 70% do pesticida já tinha sido degradado e a partir de 30 minutos de reação o pesticida não era mais observado no sistema, estando abaixo do limite de detecção do método.

O pH inicial da degradação era neutro, em torno de 6,0, enquanto no final das reações se observou decaimento no pH para aproximadamente 3,0, em função da formação de ácidos carboxílicos no sistema.

BIOENSAIOS COM LARVAS DO MOSQUITO *Aedes aegypti*

Decorrida a fotólise, não foi observado efeito significativo nas larvas, ou seja, observou-se todos os valores de imobilização abaixo de 10%. Para o processo UV/H₂O₂, em 90 minutos foi observado a imobilização de 45% das larvas, em decorrência da formação de subprodutos observados nesse tempo de tratamento.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, o processo UV/H₂O₂ mostrou-se eficiente para degradação do pesticida malation, atingindo níveis de degradação acima de 99% de forma que o composto não podia ser detectado no meio reacional mesmo após a extração em fase sólida. Os bioensaios mostram-se importantes, de forma a analisar a atividade larvicida dos subprodutos frente a larvas do mosquito e facilitar na escolha da melhor condição de tratamento para o contaminante.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR e CNPq pelo suporte financeiro e aos laboratórios multiusuários LAMEEA e LAMAQ pelas análises.

REFERÊNCIAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada – RDC nº 4, de 18 de janeiro de 2012. Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia – Monografia de Agrotóxicos.

DRUGBANK DATABASE. Identification Malathion. Disponível em: <<https://www.drugbank.ca/drugs/DB00772>>. Acesso em Agosto 2019.

FADAEI AM; DEGHANI, MH; MAHEVI, AH; NASSERI, S.; RASTKARI, N.; SHAYEGHI, M. Degradation of organophosphorus pesticides in water during UV/H₂O₂

treatment: role of sulphate and bicarbonate ions. **E-Journal of Chemistry**, 9 (4), p. 2015-2022, 2012.

HOSHINO, A. C. H.; PACHECO-FERREIRA, H.; TAGUCHI, C. K.; TOMITA, S.; MIRANDA, M. F. A auto-percepção da saúde auditiva e vestibular de trabalhadores expostos a organofosforados. **Revista Cefac**, 11, n. 4, p. 681-687, 2009.

KRALJ, M. B.; TREBSE, P.; FRANKO, M. Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation. **Trends in Analytical Chemistry**, 26, n. 11, 2007.

LINHARES, A. G. **Efeito de pesticidas organofosforados e carbamatos sobre a acetilcolinesterase eritrocitária humana e seu potencial uso como biomarcador da exposição ocupacional**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2014

PUBCHEM. U.S National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. Compound Summary Malathion. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4004>> Acesso em Agosto 2019.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

RUIZ-GIL, L.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Determination of pesticides in water samples by solid-phase extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 31, p. 151-161, 2008.

SILVA, M. P. **Determinação de pesticidas organofosforados através do método enzimático**. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.

UTZIG, L. M.; LIMA, R. M.; GOMES, M. F.; RAMSDORF, W. A.; MARTINS, L. R. R.; LIZ, M. V.; FREITAS, A. M. Ecotoxicity response of chlorpyrifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 169, 449 – 456, 2019.

ZHANG, Y.; XIAO, Z.; CHEN, F.; GE, Y.; WU, J.; HU, X. Degradation behavior and products of Malation and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, 17, p. 72-77, 2010.