

DEGRADAÇÃO DO PARATION METÁLICO EM AMBIENTES  
AQUÁTICOS NATURAIS

**THIAGO MOREIRA DE REZENDE ARAÚJO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO - 2006

# DEGRADAÇÃO DO PARATION METILICO EM AMBIENTES AQUÁTICOS NATURAIS

**THIAGO MOREIRA DE REZENDE ARAÚJO**

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais (Área de Concentração: Química e Física do Meio Ambiente)”.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> Cristina Canela Gazotti

# DEGRADAÇÃO DO PARATION METILICO EM AMBIENTES AQUÁTICOS NATURAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2006.

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Canela Gazotti - UENF**

---

**Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo – UENF**

---

**Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi - UFPR**

---

**Prof. Dr. Paulo César Muniz de Lacerda Miranda - UENF**

*“A verdadeira evolução tecnológica somente será alcançada quando a preservação do meio ambiente se sobrepuser às características técnicas dos materiais (vide DDT, CFCs...).” Thiago Araújo*

*Aos meus pais Carlos e Maria, pelo amor, dedicação, esforço e principalmente trabalho em me auxiliar nesta difícil e demorada conquista.*

*À Mariana, minha esposa, pela inigualável ajuda para realização desse sonho e principalmente pelo seu grande esforço em pesar o éster essencial "C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>".*

## AGRADECIMENTOS

**Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho e, em especial:**

À Professora Dra. Maria Cristina Canela Gazotti, pela passada, atual e futura orientação, pela confiança, pela oportunidade, por entender um pouco o meu jeito sistemático de ser, pela grande amizade, pelos ensinamentos, pela ajuda e TOLERÂNCIA nos momentos difíceis.

Ao pessoal da limpeza e da vigilância do CCT/UENF, em especial ao Seu Nélio, Marcos, Jocinei e Patrícia... Os quais me ajudavam quase que diariamente a “subir na vida”.

As minhas eternas amigas Angélica, Carla, Bruna e Neide.

A toda minha família: D<sup>a</sup> Ana e D<sup>a</sup> Candida, Tio Luis, Tio Antônio e Família, Tia Virgínia e Família.

Ao Professor Dr. Paulo Miranda pelos ensinamentos em sala de aula, pela irreverência de todo dia, pelo grande exemplo de profissional que é, pela grande força que sempre me dá.

Ao Professor Dr. Carlos Matos, pelas discussões altamente produtivas que tivemos nesses anos de mestrado.

Para pessoa que me trouxe para o LCQUI e que com certeza sinto muito sua falta.

Ao Professor Dr. Marco Tadeu Grassi, inicialmente pela paciência em escutar a famosa frase: ...“A defesa vai ser no mês que vem”.... E posteriormente pela presença na banca de avaliação da dissertação.

Ao Professor Dr. Alexandre Stumbo, pela presença na banca de defesa de Projeto e de Mestrado.

A minha irmã, futura dentista, pela amizade e companheirismo e por ligar sempre que minha mãe pede.

Aos meus companheiros de república, Saulo, Douglas, Talles, Janaína e João Pedro pela amizade e apoio.

Aos grandes amigos que espero ter entendido o período de desaparecimento: Mariana, Simone e Raphael.

Ao CG-EM, aparelho “personificado” devido a sua alta relevância no desenvolvimento do trabalho, porém que nesses últimos anos andou um pouco vaidoso (fazendo as unhas com frequência).

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro que me proporcionou diversas oportunidades e me concedeu inicialmente a Bolsa de Mestrado.

Aos meus novos amigos de trabalho da UNED/Macaé – CEFET/Campos, que andam entendendo meus últimos sumiços.

A todos os meus alunos da UNED/Macaé no ano de 2006, em especial aos “afilhados” da turma 3101B pela confiança nas minhas aulas.

Ao Professor Marcos Pedlowski, pelo auxílio no Abstract e no Resumo que enviamos para um congresso na Espanha.

Aos amigos de laboratório: Juliana, Isabela, Aline, Silvio, Maria Helena, Luciana, Josane, Gabrielli, Fabielli, entre outros... Obrigado pelo companheirismo e amizade.

Aos inesquecíveis amigos da pós: Ceará, Léo, Almir e Patrícia, Sávio e Cecília, Milton, João Paulo, Karina, Elaine, Ildomar e Graziela, Talita, Ana Paula, Lúcio e Verônica, Vilma, Silviane, Ana Brígida, Lindomar...

Ao professor Elias Fernandes de Sousa do LEAG pelos dados de intensidade luminosa, precipitação e temperatura.

A secretaria da pós-graduação, representada pelo Sr. Edson, muito obrigado pelos jeitinhos.

A todos os professores e coordenadores do Mestrado em Ciências Naturais, obrigado.

Aos técnicos do Laboratório Robson e Maristela, e a grande secretária do LCQUI, muito obrigado Taninha pela chave do CG, telefone, fax...

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do clorpirifós, do metamidofós e do paration metílico.....	25
Figura 2: Venda de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 1992 e 2003 (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - <a href="http://www.agricultura.gov.br">www.agricultura.gov.br</a> – acessado 08/08/2006) .....	30
Figura 3: Diagrama de dispersão obtido para o DDT em diversos compartimentos do meio ambiente (diagrama adaptado do obtido no programa) .....	35
Figura 4: Diagrama de dispersão obtido para o paration metílico em diversos compartimentos do meio ambiente (diagrama adaptado do obtido no programa) .....	36
Figura 5: Frascos de borossilicato expostos ao sol imersos em água – visão frontal; A = Tubos de borossilicato expostos ao sol com papel alumínio (Escuro - E); B = Tubos de borossilicato expostos diretamente à radiação solar (Claro - C) e C = Termômetro de máximo/mínimo.....	46
Figura 6: Frascos de borossilicato, com e sem papel alumínio, expostos ao sol, imersos em água .....	46
Figura 7: Procedimento geral para a quantificação do paration metílico nas amostras .....	48
Figura 8: Cromatograma obtido após injeção de 1µL do extrato proveniente de extração e concentração da amostra inicial do experimento 2 – PM formulado em solução aquosa ( $207\mu\text{g L}^{-1}$ ).....	49
Figura 9: Cromatograma obtido após injeção de 1µL da amostra do ponto 3 ( $1,22\text{ mg/g} \rightarrow 48,9\text{ mg L}^{-1}$ ) da curva analítica do composto padrão em acetato de etila (Curva 2) .....	49
Figura 10: Comparação das áreas obtidas após injeção de 1 µL das amostras das curvas analíticas 2 (PM padrão em acetato de etila) e 3 (Extratos obtidos após processo de extração e concentração das soluções aquosas de PM formulado com concentrações similares as amostras da curva 2). Os pontos que possuem barra de desvio padrão foram realizados em duplicata. ....	51
Figura 11: Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 1 .....	55
Figura 12: Espectro eletrônico das soluções aquosas de paration metílico (absorbância) e do vidro de borossilicato (média de três frascos) utilizado no presente experimento (transmitância) .....	59
Figura 13: Degradação do paration metílico em soluções aquosas acondicionadas em diferentes condições .....	62
Figura 14: Cromatogramas obtidos, no experimento 1, após injeção de 1 µL do extrato concentrado para a amostra inicial (A) e expostas à radiação solar com (B) e sem (C) papel alumínio após 2 dias de exposição. 1: tiofosfato de trimetila; 2: 1-metoxi-4-nitrobenzeno; 3: <i>p</i> -nitrofenol; 4: tiofosfato de dimetila e <i>p</i> -hidroxifenila; 5: paraoxon metílico.....	64
Figura 15: Espectros de massa obtidos para o composto 1 (tiofosfato de trimetila), 2(1-metoxi-4-nitrobenzeno) e 3 ( <i>p</i> -nitrofenol), com suas respectivas estruturas e alguns fragmentos característicos.....	66
Figura 16: Espectros de massa obtidos para o paration metílico padrão (PM), e para os compostos 4 (tiofosfato de dimetila e <i>p</i> -hidroxifenila) e 5 (paraoxon metílico), com suas respectivas estruturas e alguns fragmentos característicos. ....	67
Figura 17: Comparação da degradação do paration metílico, em solução aquosa, com a formação e posterior degradação de alguns de seus produtos de degradação para as amostras expostas diretamente à radiação solar .....	69
Figura 18: Comparação da degradação do paration metílico (Claro e Escuro) com a formação e posterior degradação do <i>p</i> -nitrofenol nas amostras expostas ao sol com papel alumínio.....	70
Figura 19: Proposta para a degradação inicial do paration metílico formulado em meio aquoso, considerando apenas os compostos detectados.....	70

Figura 20: Metabolismo proposto do paration metílico em mamíferos e insetos baseado no mecanismo apresentado por Patrick (2001) para o paration etílico .....	71
Figura 21: Degradação do paration metílico em soluções aquosas com e sem AHS, acondicionadas em diferentes condições. ....	74
Figura 22: Espectro eletrônico da solução aquosa com AHS e da solução aquosa (água ultra-pura) de paration metílico formulado ( $\approx 200 \mu\text{g L}^{-1}$ ).....	75
Figura 23: Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o Composto 1 (figura 15 - COM1; página 66) .....	80
Figura 24: Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 2 (figura 15 – COM2; página 66) .....	81
Figura 25: Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 3 (figura 15 – COM3; página 66) .....	82
Figura 26: Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 4 (figura 16 – COM4; página 67) .....	85
Figura 27: Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 5 (figura 16 – COM5; página 67) .....	87
Figura 28: Frascos de borossilicato expostos ao sol imersos em água (experimento 3).....	90
Figura 29: Cromatogramas obtidos para o extrato de uma amostra inicial do experimento 3 (Água da Lagoa + PM) e da água da lagoa sem adição de PM (controle), utilizando as condições cromatográficas descritas para o experimento 3 (tabela 25; página 92).....	94
Figura 30: Comparação entre os cromatogramas obtidos para o extrato de uma amostra inicial do experimento 4 (Água do Rio + PM) e da água do rio sem adição de PM (controle), utilizando as condições cromatográficas, descritas na tabela 25 (página 92), para o experimento 3 (A) e 4 (B) .....	95
Figura 31: Semeadura realizada para a água da lagoa autoclavada (ALA) e “in natura” (ALin) .....	96
Figura 32: Semeadura realizada para a solução com ácidos húmicos (AH), água do rio autoclavada (ARA) e “in natura” sem filtrar (ARSF) e filtrada (ARF) .....	96
Figura 33: Degradação do paration metílico nas amostras do experimento 3. ....	101
Figura 34: Espectro eletrônico da água da lagoa (AL) “in natura” e autoclavada, da solução aquosa (água ultra-pura) com AHS e de paration metílico formulado ( $\approx 200 \mu\text{g L}^{-1}$ ) .....	101
Figura 35: Degradação do paration metílico nas amostras do experimento 4. ....	106
Figura 36: Formação e decomposição do paraoxon metílico nas amostras do experimento 3 .....	108
Figura 37: Formação e decomposição do paraoxon metílico nas amostras do experimento 4 .....	108
Figura 38: Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 2.....	i
Figura 39: Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 3.....	ii
Figura 40: Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 4.....	ii

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de DL <sub>50</sub> (oral, ratos), mg/kg, para alguns pesticidas (Worthing, 1979).....	26
Tabela 2: Culturas onde o uso de paration metílico é permitido no Brasil, com suas respectivas formas de aplicação, LMR e intervalo de segurança.....	27
Tabela 3: População mundial (FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations – www.fao.org – 01/2005) e brasileira (Brasil, 2002).....	28
Tabela 4: Ranking mundial de consumo de agrotóxicos (SINDAG - www.sindag.com.br – dados 25/02/2003).....	29
Tabela 5: Faixa de concentração e concentração média de alguns pesticidas detectados em amostras de águas de rios portugueses - total de 43 - (Azevedo e colaboradores, 2000) - e brasileiro - Rio Paraíba do Sul/RJ (Azevedo e colaboradores, 2004). ....	31
Tabela 6: Dados de entrada necessários para o modelo de equilíbrio de partição de compostos orgânicos no ambiente, nível I (versão 3.00).....	33
Tabela 7: Alguns parâmetros físico-químicos do DDT e do PM e a quantidade aplicada, para inserção de dados no modelo de equilíbrio de partição de compostos orgânicos no ambiente, nível I (versão 3.00).....	34
Tabela 8: Alguns dados sobre as características do ambiente padrão existente no programa de partição nível I versão 3.00 – “EQC - standard environment” .....	34
Tabela 9: Parâmetros cromatográficos utilizados para realização das análises (Exp. 1 e 2) .....	48
Tabela 10: Dados referentes a algumas curvas analíticas preparadas ao longo do trabalho. Curvas 1 e 2: Soluções de PM padrão em acetato de etila injetadas diretamente no sistema CG/EM; Curvas 3, 4 e 5: Soluções aquosas, com e sem AHS, de PM formulado injetadas após processo de extração e concentração.....	50
Tabela 11: Constante de velocidade e tempo de meia-vida (cinética de 1ª ordem) da hidrólise em solução aquosa (água ultra-pura) do paration metílico em diferentes temperaturas .....	54
Tabela 12 : Dados referentes à exposição das amostras à radiação solar de alguns trabalhos presentes na literatura .....	56
Tabela 13: Comparação entre a transmitância dos tubos de borossilicato utilizados no presente trabalho (T <sub>tb1</sub> ) e nos experimentos realizados por Vialaton e Richard (T <sub>tb2</sub> ) em determinados comprimentos de onda.....	60
Tabela 14: Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 1 .....	60
Tabela 15: Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 1, considerando-se uma reação de primeira ordem .....	61
Tabela 16: Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias que foram realizados o experimento 2.....	72
Tabela 17: Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 1 e 2, considerando-se reações de primeira ordem .....	73
Tabela 18: Abundância relativa (AR) de isótopos de elementos presentes nas estruturas dos compostos propostos .....	79
Tabela 19: Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 1 (figura 15 – COM1; página 66) .....	79
Tabela 20: Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 2 (figura 15 - COM2; página 66) .....	81
Tabela 21: Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 3 (figura 15 – COM3; página 66) .....	83
Tabela 22: Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 4 (figura 16 – COM4; página 67) .....	84

Tabela 23: Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 5 (figura 16 – COM5; página 67) .....	86
Tabela 24: Dados referentes às soluções preparadas para o estudo de degradação dos experimentos 3 e 4.....	91
Tabela 25: Parâmetros cromatográficos utilizados para realização das análises nos experimentos 3 e 4 .....	92
Tabela 26: Dados referentes às curvas analíticas preparadas para os experimentos 3 (6, 7 e 8) e 4 (9, 10 e 11) .....	92
Tabela 27: Análises físico-químicas realizadas nas águas naturais, “in natura” e autoclavada e alguns parâmetros presentes no CONAMA 357 de (2005).....	98
Tabela 28: Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 3.....	99
Tabela 29: Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 3, considerando-se uma reação de primeira ordem .....	100
Tabela 30: Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 4.....	103
Tabela 31: Tempo de meia-vida (cinética de 1ª ordem) da degradação do paration metílico em águas naturais sob diferentes condições de acondicionamento .....	104
Tabela 32: Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 4, considerando-se uma reação de primeira ordem .....	105

## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1: Possíveis caminhos para a degradação do pesticida via fotólise indireta. (Sens. = Sensibilizador; PX = Pesticida). .....39
- Esquema 2: Visão lateral da piscina onde os tubos de borossilicato foram imersos para os estudos de degradação. Água proveniente da estação de tratamento da cidade foi utilizada para imersão dos tubos. ....46

## SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$^1\text{O}_2$	Oxigênio singlete
AAC3	Água da lagoa Autoclavada Claro experimento 3
AAC4	Água do rio Autoclavada Claro experimento 4
AAE3	Água da lagoa Autoclavada Escuro experimento 3
AAE4	Água do rio Autoclavada Escuro experimento 4
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
AHC2	Ácido Húmico Claro experimento 2
AHC3	Ácido Húmico Claro experimento 3
AHC4	Ácido Húmico Claro experimento 4
AHE2	Ácido Húmico Escuro experimento 2
AHS	Ácidos Húmicos Sintéticos
ALA	Água da Lagoa Autoclavada
ALC3	Água da Lagoa “in natura” Claro experimento 3
ALE3	Água da Lagoa “in natura” Escuro experimento 3
ALin	Água da Lagoa “in natura”
ANVISA/MS	Agência de Vigilância Sanitária Nacional do Ministério da Saúde
ARA	Água do Rio Autoclavada
ARC4	Água do Rio “in natura” Claro experimento 4
ARE4	Água do Rio “in natura” Escuro experimento 4
ARF	Água do Rio Filtrada
ARSF	Água do Rio Sem Filtrar
$A_t/A$	Área obtida no tempo t dividido pela maior área obtida para aquela substância ao longo das análises
AUPC1	Água Ultra-Pura Claro experimento 1
AUPC2	Água Ultra-Pura Claro experimento 2
AUPE1	Água Ultra-Pura Escuro experimento 1
AUPE2	Água Ultra-Pura Escuro experimento 2
AUPL1	Água Ultra-Pura Laboratório experimento 1
$C/C_0$	Concentração no tempo t dividido pela concentração no tempo inicial
CEMC	<i>Canadian Environmental Modeling Center</i> (Centro de Modelagem Ambiental do Canadá)

CG/EM	Cromatógrafo a Gás com detector de Espectrometria de Massa
COM1	Composto 1 ou tiofosfato de trimetila
COM2	Composto 2 ou 1-metoxi-4-nitrobenzeno
COM3	Composto 3 ou <i>p</i> -nitrofenol
COM4	Composto 4 ou tiofosfato de dimetila e <i>p</i> -hidroxifenila
COM5	Composto 5 ou paraoxon metílico
COT	Carbono Orgânico Total
d.i.	Diâmetro interno
DDE	Diclorodifenildicloroetano
DDT	Para-diclorodifeniltricloroetano
DL <sub>50</sub>	Dose Letal mediana
DOU	Diário Oficial da União
e <sub>aq</sub>	Elétrons solvatados
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organização de alimentos e agricultura das Nações Unidas)
HCB	Hexaclorobenzeno
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão Diária Aceitável
k	Constante de velocidade
K <sub>DE</sub>	Constante da fotólise direta
K <sub>IE</sub>	Constante da fotólise indireta
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de partição n-octanol/água
LMR	Limite Máximo Residual
Log K <sub>ow</sub>	Logaritmo do coeficiente de partição n-octanol/água
<i>m/z</i>	Razão massa-carga
Min	Minutos
MO	Matéria Orgânica
NFC	<i>p</i> -nitrofenol claro
NFE	<i>p</i> -nitrofenol escuro
PAC	Paraoxon Metílico Claro
PARA	Programa de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PM	Paration Metílico
R <sup>2</sup>	Coeficiente de linearidade

SH	Substâncias Húmicas
SIM	<i>Selective Ion Monitoring</i> (Monitoramento de íon seletivo)
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
$T_{tb1}$	Transmitância para os tubos de borossilicato utilizados no presente Trabalho
$T_{tb2}$	Transmitância para os tubos de borossilicato utilizados no trabalho de Vialaton e Richard (2002)
UV	Radiação Ultravioleta
UV-VIS	Radiação Ultravioleta – Visível

## RESUMO

---

**Título:** Degradação do paration metílico em Ambientes Aquáticos Naturais

**Autor:** Thiago Moreira de Rezende Araújo

**Orientadora:** Maria Cristina Canela

**Palavras chave:** fotólise, organofosforado, degradação abiótica, paraoxon metílico

---

Com o declínio no uso dos pesticidas organoclorados, os compostos organofosforados têm sido os mais utilizados na agricultura. Devido a essa utilização extensiva, esses produtos vêm sendo detectados em ambientes aquáticos naturais podendo se tornar um grande risco para esses ecossistemas. Sua degradação nesses ambientes depende de diversas variáveis naturais, tais como: as características físico-químicas e biológicas da água (quantidade e “tipo” da matéria orgânica dissolvida, pH, presença de algumas espécies oxidantes e de microorganismos, entre outros) além das características climáticas da região (temperatura e intensidade da radiação solar, entre outros). Sendo assim, a degradação desses compostos pode variar de ambiente para ambiente quase que num imprevisível caminho o qual precisa ser desvendado. Neste trabalho estudou-se o processo de degradação do paration metílico (PM), princípio ativo do Folisuper-600Br<sup>®</sup> - (Agripec) em água ultra-pura e natural, visando conhecer seu comportamento em ambientes aquáticos da região e evidenciar processos (ex. hidrólise e fotólise) relevantes para a sua degradação. Os experimentos de fotodegradação foram preparados também com a contaminação da água ultra-pura com ácidos húmicos sintéticos (Aldrich). As águas naturais foram coletadas em uma Lagoa no Zumbi dos Palmares e no Rio Paraíba do Sul (Rio de Janeiro, Brasil). As águas naturais foram ainda esterilizadas para avaliação do processo de biodegradação. A concentração de PM usada foi de aproximadamente 200 µg L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que a radiação solar é um fator importante para a decomposição do paration metílico em ambientes aquáticos, principalmente quando associado à presença da matéria orgânica dissolvida. O PM, nas amostras com água ultra-pura expostas diretamente a radiação solar, apresentou um tempo de meia-vida de 16 dias, valor menor que o estimado para o pesticida nas amostras similares que não receberam irradiação (36 dias). Com a adição de material orgânico, o tempo de meia-vida foi de 4,89 dias. Nessas condições, o processo de degradação via fotólise indireta teve uma contribuição significativa na degradação desse composto no meio. Os experimentos utilizando águas naturais também tiveram a influência da composição da água coletada. Os experimentos realizados com água da lagoa mostraram que sob irradiação solar, a degradação do PM é de primeira ordem e mais rápida. Os tempos de meia-vida obtidos para o PM nas amostras expostas diretamente à radiação solar e não irradiadas foram de 4,41 e 6,48 dias, respectivamente. Experimentos realizados sem irradiação mostraram que o processo de hidrólise é responsável pela degradação de 32% do PM na água da lagoa esterilizada. O tempo de meia-vida estimado para o PM nessas amostras foi de 24 dias, mostrando a importância do processo de biodegradação e fotólise na degradação do pesticida em estudo. No experimento realizado com a água do Rio Paraíba do Sul não foi verificada diferença significativa entre a degradação dos sistemas expostos ou não a luz solar ou esterilizados. Finalmente, também foi verificado que houve a conversão do PM em paraoxon metílico, um produto de degradação mais tóxico que o composto original. Este composto foi detectado apenas nas amostras expostas diretamente à radiação solar. Enfim, se por um lado a fotólise diminui o tempo de meia-vida do PM, por outro, leva a formação de um composto mais tóxico, o que pode ser prejudicial ao ecossistema.

## ABSTRACT

---

**Title:** Degradation of methyl parathion in natural waters.

**Author:** Thiago Moreira de Rezende Araújo

**Advisor:** Maria Cristina Canela

**Key words:** photolysis, organophosphorous, abiotic degradation, methyl paraoxon

---

The deposition of pesticides in the environment is affecting a wide number of living organisms which are not necessarily regarded as agricultural pests. Recently, organochlorides were replaced by less persistent organophosphorous compounds as the most used pesticides substances. Meanwhile, the environmental fate of pesticides is controlled by several processes such as retention, transformation and transportation. In addition, the environmental persistence of a given pesticide is defined by taking into account the kind and dosage of the substance being used, and their rates of biotic and abiotic degradation. On the other hand, light-induced processes are among the most important causes of pesticides degradation. These processes include direct photolysis in which a pesticide absorbs light and degrades. Another common form of degradation is the photosensitization of dissolved components in water (e.g. natural organic matter, nitrate ions or iron (III)). Moreover, climatic characteristics can play a fundamental role in both instances (e.g., temperature, solar irradiation intensity, etc.). This work presents a study on the abiotic degradation of methyl parathion (MP) from a formulated commercial compound (Folisuper-600Br<sup>®</sup>-Agripec) in natural and ultra-pure waters under sunlight. Photodegradation experiments were prepared using ultra-pure water samples which in some cases were contaminated with humic acid (Aldrich). In addition, samples of two natural water bodies were gathered from the Zumbi dos Palmares Lake and the Paraíba do Sul River (Rio de Janeiro state, Brazil) and sterilized for biodegradation assessment. The concentration of the tested pesticide was approximately 200 µg L<sup>-1</sup>. Degradation results confirmed that sunlight is an important factor in the decomposition of methyl parathion in natural waters, especially when associated to dissolved organic materials. Moreover, when the formulation was placed in ultra-pure water samples and exposed to sunlight, MP half-life time was 11.89 days. These results are lower than those found in the system without irradiation (32 days). In addition, the half-life time was 4.89 days when humic acid was added. Under humic conditions, indirect photolysis represented an important contribution in the explanation of the degradation process of methyl parathion. Furthermore, MP showed a different behavior in natural waters. Degradation results of the lake water showed that the degradation kinetics of methyl parathion under solar irradiation is of first order and faster than in a shadow bottle. The half-life time for experiments under irradiation and in the shade were of the 4.41 and 6.89 days, respectively. Experiments conducted in the shade showed that the hydrolysis process was responsible for degrading 32% of MP in the sterilized lake water. The estimated half-life time for this sample was the highest (24 days), showing the importance of the biodegradation and photolysis processes for methyl parathion. Kinetics data from MP degradation in river water samples showed no difference when the water was sterilized. Similar degradation and  $t_{1/2}$  were observed in all experiments, indicating a small difference when the system is exposed to irradiation and abiotic conditions caused by compounds present in the river water. Finally, the experiments showed the formation of methyl paraoxon, a highly toxic degradation product created only when sunlight is present.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>22</b>
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>22</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
1.1 HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS SINTÉTICOS NAS LAVOURAS .....	23
1.2 PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS .....	25
1.2.1 PARATION METÁLICO .....	27
1.3 UTILIZAÇÃO DOS AGROTÓXICOS NA AGRICULTURA .....	28
1.4 DESTINO DOS PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE .....	30
1.5 COMPORTAMENTO DOS PESTICIDAS EM ÁGUAS NATURAIS .....	36
1.5.1 REAÇÕES DE HIDRÓLISE .....	36
1.5.2 REAÇÕES REDOX .....	38
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>43</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	43
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	43
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>44</b>
<b>DEGRADAÇÃO DO PARATION METÁLICO EM SOLUÇÕES AQUOSAS COM E SEM ÁCIDOS HÚMICOS</b>	<b>44</b>
<b>1 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
1.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PARATION METÁLICO NA FORMULAÇÃO .....	45
1.2 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO PARATION METÁLICO EM ÁGUA ULTRA-PURA - EXPERIMENTO 1 ..	45
1.2.1 PREPARO E EXPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA O TESTE DE DEGRADAÇÃO .....	45
1.3 DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DO PARATION METÁLICO EM ÁGUA ULTRA-PURA E NA PRESENÇA DE AHS - EXPERIMENTO 2 .....	47
1.3.1 PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE AHS .....	47
1.3.2 PREPARO E EXPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO .....	47
1.4 QUANTIFICAÇÃO DO PARATION METÁLICO NAS AMOSTRAS .....	48
1.5 CURVAS ANALÍTICAS .....	49
1.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO .....	51
1.7 DADOS DO CLIMA AO LONGO DOS EXPERIMENTOS .....	52
1.7.1 TEMPERATURAS MÁXIMAS E MÍNIMAS .....	52
1.7.2 DADOS DE INTENSIDADE LUMINOSA E PRECIPITAÇÃO .....	52

## **2 RESULTADOS E DISCUSSÃO** **53**

<b>2.1 TEMPERATURA DA SOLUÇÃO NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO</b> .....	<b>53</b>
<b>2.2 FRASCOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>2.3 EXPERIMENTO 1</b> .....	<b>60</b>
2.3.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	60
2.3.2 PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO	63
<b>2.4 EXPERIMENTO 2</b> .....	<b>72</b>
2.4.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	72

## **CAPÍTULO 3** **77**

### **DISCUSSÃO DETALHADA DA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO** **77**

<b>1 COMPOSTO 1 – (TIOFOSFATO DE TRIMETILA)</b> .....	<b>78</b>
<b>2 COMPOSTO 2 – (1-METOXI-4-NITROBENZENO)</b> .....	<b>80</b>
<b>3 COMPOSTO 3 (P-NITROFENOL)</b> .....	<b>82</b>
<b>4 COMPOSTO 4 (TIOFOSFATO DE DIMETILA E P-HIDROXIFENILA)</b> .....	<b>83</b>
<b>5 COMPOSTO 5 (PARAOXON METÍLICO)</b> .....	<b>86</b>

## **CAPÍTULO 4** **88**

### **DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO EM ÁGUAS NATURAIS E EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO AHS** **88**

#### **1 PARTE EXPERIMENTAL** **89**

<b>1.1 DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO EM AMBIENTES AQUÁTICOS NATURAIS E NA PRESENÇA DE AHS - EXPERIMENTOS 3 E 4</b> .....	<b>89</b>
1.1.1 DADOS SOBRE A COLETA DE ÁGUA	89
1.1.2 TRATAMENTO DAS ÁGUAS NATURAIS ANTES DO PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO	89
1.1.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS NAS ÁGUAS NATURAIS	90
1.1.4 PREPARO E EXPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO	90
1.1.5 QUANTIFICAÇÃO DO PARATION METÍLICO NAS AMOSTRAS	91
<b>1.2 CURVAS ANALÍTICAS</b> .....	<b>92</b>
<b>1.3 DETERMINAÇÃO DO PARAOXON METÍLICO</b> .....	<b>93</b>
<b>1.4 DADOS DO CLIMA AO LONGO DOS EXPERIMENTOS</b> .....	<b>93</b>
1.4.1 TEMPERATURAS MÁXIMAS E MÍNIMAS	93
1.4.2 DADOS DE INTENSIDADE LUMINOSA E PRECIPITAÇÃO	93

**2 RESULTADOS E DISCUSSÃO** **94**

<b>2.1 CONSIDERAÇÕES ANALÍTICAS .....</b>	<b>94</b>
<b>2.2 EXPERIMENTOS 3 E 4 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>95</b>
<b>2.3 EXPERIMENTO 3.....</b>	<b>99</b>
2.3.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	99
<b>2.4 EXPERIMENTO 4.....</b>	<b>102</b>
2.4.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	103
<b>2.5 DETERMINAÇÃO DO PARAOXON METÁLICO NAS AMOSTRAS DOS EXPERIMENTOS 3 E 4.....</b>	<b>107</b>

**CAPÍTULO 5** **109****CONSIDERAÇÕES FINAIS** **109**

<b>1 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>110</b>
<b>2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>111</b>

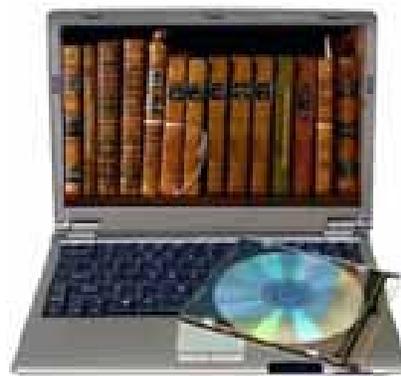
**CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** **112****ANEXOS** **I**

<b>1 ANEXO 1 - DADOS MEIO SOB.....</b>	<b>I</b>
<b>2 ANEXO 2 - DADOS DE TEMPERATURAS MÁXIMAS E MÍNIMAS DETERMINADAS AO LONGO DOS EXPERIMENTOS 2, 3 E 4 .....</b>	<b>I</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo é apresentado um histórico e alguns dados referentes à utilização dos agrotóxicos na agricultura, assim como algumas considerações a respeito do seu destino final no ambiente e os principais processos de degradação desses compostos em meio aquoso.



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Histórico da utilização de produtos orgânicos sintéticos nas lavouras

O uso de compostos químicos visando o controle de pragas como insetos e a proteção das lavouras de alimentos, mesmo que em escala inferior à atual, já é prática comum há alguns séculos. Esses compostos, denominados defensivos agrícolas, pesticidas e agroquímicos, são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira (por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo) (Baird, 2002). Atualmente, a Lei Federal nº. 7.802/89, regulamentada no momento pelo Decreto 4.074/02, em seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxico para os agroquímicos.

Os primeiros agroquímicos utilizados eram compostos inorgânicos e organometálicos, tais como: dióxido de enxofre, fluoreto de sódio, compostos de arsênio e de mercúrio. Esses compostos possuíam elevada persistência no meio ambiente e alta toxicidade aos seres humanos e outros mamíferos, principalmente devido aos níveis de dosagem requeridos para torná-los pesticidas efetivos. Com o desenvolvimento dos produtos orgânicos sintéticos, entre as décadas de 30 e 40 do século passado, o uso desses produtos decaiu e hoje eles praticamente não são utilizados. De maneira geral, os inseticidas orgânicos são menos tóxicos que os compostos inorgânicos e podem ser utilizados em menores quantidades, tendo o mesmo efeito sobre o organismo alvo. Além disso, foram projetados inicialmente para serem biodegradáveis (Baird, 2002), o que será contestado adiante, visto que em muitos casos esta não é uma regra.

Os primeiros inseticidas orgânicos utilizados foram os organoclorados. Eles são compostos à base de carbono com átomos de cloro, derivados do clorobenzeno, do cicloexano ou do cicloexadieno. Alguns exemplos dessa classe de compostos são o aldrin, endrin, para-diclorodifeniltricloroetano (DDT), hexaclorobenzeno (HCB), endossulfan, lindane e mirex (Brasil, 1998). Muitos deles foram amplamente utilizados durante a 2ª Guerra Mundial. O DDT, por exemplo, foi usado para evitar surtos de tifo e malária. Após a Guerra, o uso desses pesticidas nas lavouras de todo o mundo foi intensificado, principalmente devido à necessidade de expansão da produtividade agrícola no período pós-guerra e ainda pela grande quantidade de novos pesticidas organoclorados produzidos pelas indústrias químicas nesse período (Baird, 2002). Esse período marca uma mudança na maneira de produção

no campo, visto que, até a década de 40, a grande maioria dos agricultores administrava os problemas decorrentes do sistema produtivo mediante a rotação de culturas e o controle biológico de pragas. Sendo assim, se por um lado esses produtos aumentaram significativamente a produtividade agrícola, por outro o produtor passou a ser dependente de insumos produzidos fora de seu circuito (Martins, 2000). Esses pesticidas foram utilizados nas lavouras durante vários anos e, diferente do esperado, verificou-se que grande parte desses compostos apresentava elevada estabilidade em relação à decomposição e degradação ambiental, podendo persistir por até 30 anos no solo (Brasil, 1998). Devido a essa lenta metabolização e sua alta lipofilicidade, esses compostos acumulam-se no tecido adiposo de animais, concentrando-se ao longo da cadeia alimentar, gerando um grande impacto ambiental (D'Amato *et al.*, 2002; Chagas *et al.*, 1998). Estudos mostraram que aves que se alimentavam de peixes que viviam na região dos Grandes Lagos (região situada entre Estados Unidos e Canadá), local onde houve durante muito tempo uso indiscriminado desses compostos, apresentavam concentração de organoclorados num nível 25 milhões de vezes maior que a concentração dos mesmos na água. Muitos desses animais apresentavam algumas deformações graves de nascimento (Baird, 2002). Vale ainda ressaltar que a metabolização e/ou degradação desses compostos no meio não significa que eles estejam totalmente inócuos na natureza, visto que muitas vezes os seus produtos de degradação podem ser mais tóxicos e mais persistentes que os compostos iniciais. No caso do DDT, por exemplo, um de seus produtos de degradação, o diclorodifenildicloroetano (DDE), é muito mais tóxico que o DDT para diversas aves, concentra-se mais facilmente em gorduras e é mais persistente no ambiente (Baird, 2002). Desse modo, o emprego dessas substâncias tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido. No Brasil, essa restrição iniciou-se a partir do ano de 1971, com a proibição da fabricação e da comercialização do DDT e do HCB para o controle de ectoparasitos em animais domésticos (D'Amato *et al.*, 2002). Porém, somente em 1985, através da Portaria nº 329/85, proibiu-se em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária, sendo somente seu uso permitido em campanhas de saúde pública no combate de vetores de agentes etiológicos de moléstias (malária e leishmaniose), bem como no uso emergencial na agricultura, a critério do Ministério da Agricultura. Com o declínio na utilização dos pesticidas organoclorados, outras

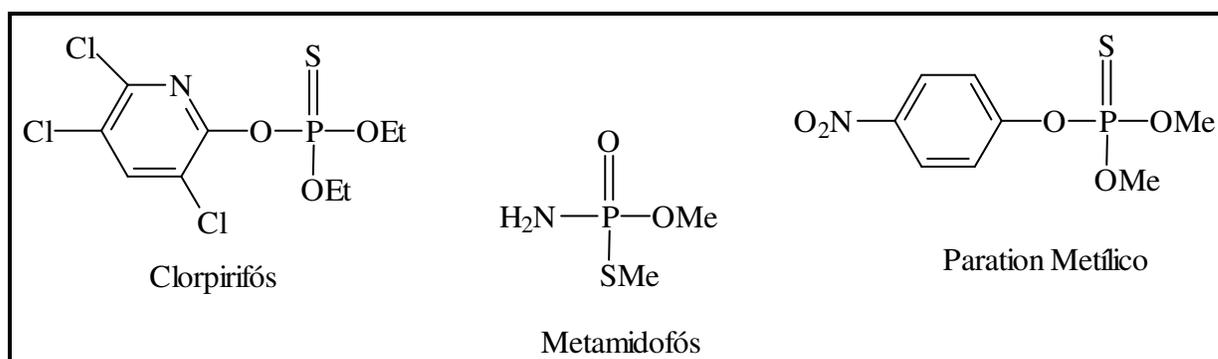
classes de compostos começaram a ser sintetizadas para sua utilização no campo. Dentre elas, pode-se destacar os pesticidas organofosforados. Esses compostos constituem uma classe importante de pesticidas usados atualmente no combate a diversos tipos de pragas (Silva *et al.*, 1999).

## 1.2 Pesticidas organofosforados

Os pesticidas organofosforados são derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosfórico ou do ácido ditiosfosfórico (Brasil, 1998). A estrutura química dessa classe de substâncias possui, sem exceção, um átomo de fósforo pentavalente ao qual podem estar ligados:

- um átomo de oxigênio ou enxofre, unido ao átomo de fósforo mediante uma dupla ligação;
- um ou dois grupos metoxi (-OCH<sub>3</sub>), etoxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ou -SCH<sub>3</sub> unidos ao átomo de fósforo por uma ligação simples;
- um grupo amina ou grupo R mais longo e mais complexo, ligado ao átomo de fósforo, usualmente através de um átomo de oxigênio ou enxofre mediante uma ligação simples.

Como exemplos desse tipo de substância: paration metílico, clorpirifós e metamidofós (figura 1).



**Figura 1:** Estrutura do clorpirifós, do metamidofós e do paration metílico

Essas substâncias são consideradas do tipo não-persistentes, ou seja, uma vez presentes em ambientes naturais, decompõem-se em dias ou semanas (Baird, 2002). Porém, alguns trabalhos mostram que essa afirmativa não é totalmente verdadeira, visto que alguns compostos dessa classe podem persistir em solos, sedimentos e águas de rio, por um período de até 12 meses (Racke *et al.*, 1996). Vale ressaltar ainda que, assim como no caso dos organoclorados, mesmo que

esses compostos sejam degradados isto não implica necessariamente na diminuição dos males que ele proporciona ao meio ambiente, visto que produtos mais tóxicos podem ser formados (Wolfe *et al.*, 1990; Mansour *et al.*, 1997). Além disso, os pesticidas organofosforados apresentam um efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os organoclorados. A exposição a esses produtos químicos por inalação, ingestão oral ou absorção pela pele, pode levar a problemas imediatos de saúde (Baird, 2002). Analisando-se a tabela 1, verifica-se que os pesticidas organofosforados possuem valores de DL<sub>50</sub> inferiores aos organoclorados, evidenciando assim a sua maior toxicidade aguda. Essa classe de compostos é a responsável pelo maior número de intoxicações e mortes no país (Brasil, 1998).

**Tabela 1:** Valores de DL<sub>50</sub> (oral, ratos), mg/kg, para alguns pesticidas (Worthing, 1979).

Organoclorados		Organofosforados	
DDT	Atrazina	Metamidofós	Paration metílico
113	1860	30	14

De maneira geral, alguns autores (Brasil, 1998; Caldas *et al.*, 2000) mencionam que sua ação no organismo se dá pela inibição de enzimas colinesterases, principalmente a acetilcolinesterase, levando a um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas, desencadeando uma série de efeitos parassimpaticomiméticos. Porém, segundo Patrick (2001) esse processo só ocorre quando os pesticidas organofosforados são convertidos em seus análogos, onde a ligação P=S é oxidada a P=O. Segundo o autor, somente esses novos compostos são drogas ativas capazes de efetuar o processo descrito acima. Ele ressalta ainda que não existem vias metabólicas em mamíferos para realizar essa transformação, diferente dos insetos, que promovem metabolicamente a dessulfurização oxidativa desses compostos, processo que os leva à morte. Conseqüentemente, muitos dos pesticidas organofosforados atuam como inseticidas.

A seguir, são apresentadas algumas informações retiradas da monografia de agrotóxicos da ANVISA/MS (Agência de Vigilância Sanitária Nacional do Ministério da Saúde), em 30/01/2005, a respeito do pesticida organofosforado utilizado no presente trabalho, ou seja, o paration metílico.

### 1.2.1 Paration metílico

O paration metílico (O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) (figura 1/página 25) é um inseticida e acaricida com classificação toxicológica I e ingestão diária aceitável (IDA) de 0,003 mg/kg de peso corpóreo. Na tabela 2 encontram-se as culturas nas quais sua utilização é permitida no Brasil, assim como sua forma de aplicação, limite máximo residual (LMR) e intervalo de segurança, período mínimo que deve decorrer entre a última aplicação de um produto fitofarmacêutico e a colheita (www.syngenta.pt, acessado em 10/2006).

**Tabela 2:** Culturas onde o uso de paration metílico é permitido no Brasil, com suas respectivas formas de aplicação, LMR e intervalo de segurança

Culturas	Aplicação	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança (dias)
Algodão		0,3	15
Alho		0,1	15
Arroz		0,2	*
Batata		0,1	15
Cebola	Foliar	0,1	15
Feijão		0,05	15
Milho		0,1	15
Soja		0,1	15
Trigo		0,1	15

\* Intervalo de segurança não determinado por tratar-se de arroz proveniente de importação

Após reunião de reavaliação toxicológica desse composto, ocorrida em 18/04/2002, devido à Resolução nº 6 de 14/10/1999, DOU 18/10/99, decidiu-se que deveria estar presente nos rótulos dos produtos formulados com esse ingrediente ativo, a seguinte frase:

“O paration metílico é um inibidor das colinesterases. Além dos efeitos próprios do paration, durante sua biotransformação é formado o paraoxon, um metabólito, que aumenta e prolonga os efeitos tóxicos. No tratamento devem ser utilizados atropina e pralidoxina e o paciente deve ser observado e se necessário receber tratamento por um maior período de tempo.” O paration metílico, inclusive, tem sua utilização proibida pela União Européia (Comissão Européia, 2002).

Vale ressaltar, como mencionado acima, que Patrick (2001) considera que esse metabolismo não ocorre nos organismos dos mamíferos. Sendo assim, à ingestão direta do paration metílico muito provavelmente não realiza a inibição da

acetilcolinesterase em organismo humano. Desse modo, considerando as idéias defendidas pelo autor, pode-se inferir que a frase acima não está totalmente correta. Porém não deixa de ser uma evidência da periculosidade da utilização desse composto, e ainda ressalta o perigo da formação do seu análogo oxigenado (paraoxon). O próprio Patrick (2001) não desconsidera o perigo da utilização desse pesticida nas lavouras, porém considera que seus efeitos no organismo humano ocorrem por vias diferentes das usualmente citadas.

### 1.3 Utilização dos agrotóxicos na agricultura

A tabela 3 mostra que a população mundial e brasileira vêm crescendo nas últimas décadas. Em menos de 50 anos, a população brasileira triplicou e a mundial cresceu mais de duas vezes. A tendência para o futuro, mesmo que numa taxa menor é que o crescimento continue, como se observa com a estimativa para o ano de 2050.

**Tabela 3:** População mundial (FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations –www.fao.org – 01/2005) e brasileira (Brasil, 2002)

Ano	População mundial (x10 <sup>9</sup> )	População brasileira (x10 <sup>6</sup> )
1950	2,5	52
1970	4,0	90
1990/91	5,3	147
1999	6,0	170
2050 (estimativa)	8,9	-

Com esse grande aumento na população há por conseqüência, um crescimento no consumo de produtos agrícolas. Em 1970, por exemplo, os brasileiros consumiram 1,9 bilhões de quilogramas de feijão enquanto que em 1999 esse valor subiu para 2,7 bilhões. Esse aumento ocorreu mesmo com a queda no consumo por habitante que houve entre esses dois anos, em 1970 o consumo por habitante era de 21,50 kg/ano enquanto que em 1999 foi de 16,01 kg/ano (Ferreira, 2001). Sendo assim, com a necessidade de expansão da produção agrícola e a falta de técnicas alternativas para torná-la possível, tem-se aumentado a utilização e a dependência no uso dos agrotóxicos (Zavatti e Abakerli, 1999; Buchholz, 1998; Lewis *et al*, 1999).

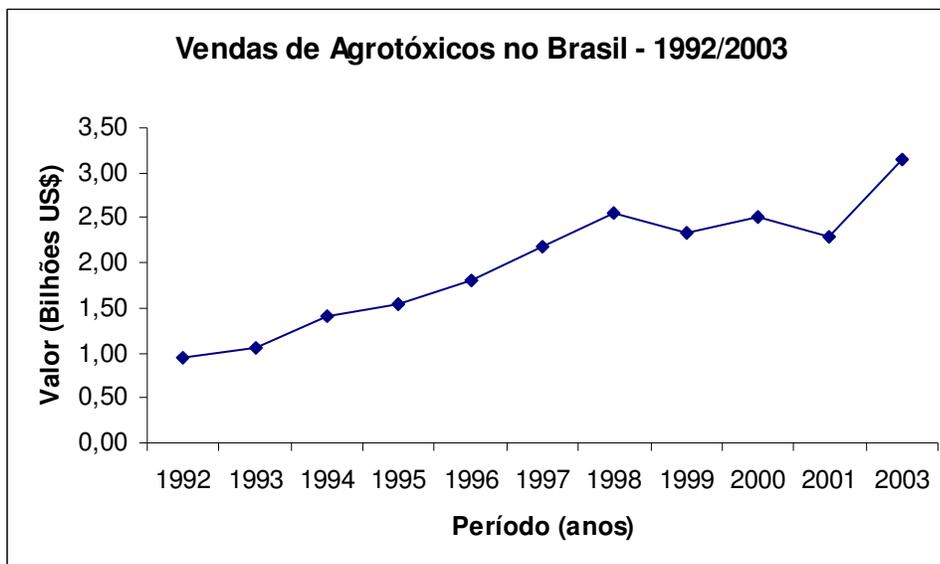
No Brasil, por exemplo, o consumo desses produtos aumentou de 27.728 toneladas em 1970 para 80.968 toneladas em 1980 (Futino e Silveira, 1991), chegando a 158.737 toneladas em 2001 (Brasil, 2004). Correlacionando o uso de

agrotóxicos com a área plantada verifica-se que, no Brasil, entre 1964 e 1997, houve um aumento de 276% na sua utilização frente a um crescimento de 76% da área plantada. Esse aumento no uso de agrotóxicos por área cultivada continua crescendo. Em 1997, por exemplo, a quantidade de pesticidas comercializada por área plantada era de 2,27 kg/ha. Em 2000, essa quantidade passou para 2,76 kg/ha (Brasil, 2002), chegando a 3,13 kg/ha em 2001 (Brasil 2004) mostrando a dependência na utilização desses produtos. Segundo dados do SINDAG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola), em 2003 o Brasil ocupava a 8ª posição mundial no consumo de agrotóxicos por área plantada, como se observa na tabela 4.

**Tabela 4:** Ranking mundial de consumo de agrotóxicos (SINDAG - [www.sindag.com.br](http://www.sindag.com.br) – dados 25/02/2003)

<b>Posição</b>	<b>País</b>	<b>Consumo de agrotóxico (kg/ha)</b>	<b>Posição</b>	<b>País</b>	<b>Consumo de agrotóxico (kg/ha)</b>
<b>1</b>	Holanda	17,5	<b>8</b>	Brasil	3,2
<b>2</b>	Bélgica	10,7	<b>9</b>	Luxemburgo	3,1
<b>3</b>	Itália	7,6	<b>10</b>	Espanha	2,6
<b>4</b>	Grécia	6	<b>11</b>	Dinamarca	2,2
<b>5</b>	Alemanha	4,4	<b>12</b>	Irlanda	2,2
<b>6</b>	França	4,4	<b>13</b>	Portugal	1,9
<b>7</b>	Reino Unido	3,6			

Com relação às vendas desses produtos no país, verifica-se que entre os anos de 1992 e 1998 houve um aumento linear. Posteriormente, houve uma estabilização até o ano de 2001 e uma retomada de crescimento nos anos seguintes, como se pode observar na figura 2. Ou seja, em pouco mais de uma década, o valor envolvido na venda desses produtos aumentou mais de três vezes, variando de 0,95 bilhões de dólares no ano de 1992 para 3,14 bilhões de dólares no ano de 2003. Dessa maneira, pode-se especular a existência de grandes interesses econômicos em jogo no uso desses produtos nas lavouras.



**Figura 2:** Venda de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 1992 e 2003 (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - [www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br) – acessado 08/08/2006)

Nessa perspectiva, a utilização de produtos organofosforados tem recebido destaque. Em 2001, por exemplo, dois dos três inseticidas mais utilizados no Brasil, o clorpirifós e o metamidofós, eram organofosforados. Esses dois pesticidas compõem o grupo dos sete pesticidas mais consumidos no Brasil. Juntos, eles representam 46% do consumo total desses produtos no país (Brasil, 2004). Com relação à região norte e noroeste fluminense, um pesticida organofosforado extensamente utilizado é o paration metílico, sendo inclusive utilizado em lavouras não permitidas, tais como abacaxi e maracujá (Pedlowiski *et al.*, 2004).

#### 1.4 Destino dos pesticidas no meio ambiente

Como dito anteriormente, muitos dos pesticidas são de difícil decomposição e, portanto, acumulam-se na natureza, persistindo por longo tempo, tanto nos solos como em águas naturais. Por conseqüência, os pesticidas estão atualmente presentes nas mais diversas concentrações em todos os compartimentos do ambiente e ainda como resíduos em alimentos, como relatam diversos trabalhos de pesquisa. Anderson e colaboradores (2003) detectaram a presença de dois pesticidas organofosforados, clorpirifós e diazinon, em concentrações de até 0,609 e 3,340  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, nas águas do Rio “Salinas” na Califórnia, Estados Unidos. Num outro trabalho de monitoramento, Kammerbauer e Moncada (1998) observaram a presença de 20 compostos organoclorados e 9 compostos organofosforados em amostras de solo e de águas de rio, lagoas e poços na região de Honduras (América Central). Neste trabalho, foram analisadas um total de 264

amostras, sendo 50 de águas de poços/lagoas, 129 de solos e 85 de águas de rio. De maneira geral, os compostos organoclorados foram detectados com maior frequência, com destaque para o dieldrin, DDT, heptacloro e endosulfan. Isso significa que, muito provavelmente, esses compostos ainda estão sendo utilizados naquela região. Com relação aos organofosforados, o clorpirifós e o paration metílico/etílico foram os pesticidas mais encontrados. O clorpirifós, por exemplo, foi encontrado em 23% das amostras de águas de rios e 10% das amostras de águas de lagoas/poços. A concentração máxima detectada desses compostos foi de  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  para o clorpirifós e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para a soma de paration metílico/etílico, sendo em ambos os casos nas amostras de água de lagoas/poços. Azevedo e colaboradores (2000) e (2004), também detectaram a presença de diversos pesticidas orgânicos em águas de rios portugueses e brasileiros, respectivamente. Um resumo dos compostos e dos níveis detectados encontra-se na tabela 5.

**Tabela 5:** Faixa de concentração e concentração média de alguns pesticidas detectados em amostras de águas de rios portugueses - total de 43 - (Azevedo e colaboradores, 2000) - e brasileiro - Rio Paraíba do Sul/RJ (Azevedo e colaboradores, 2004).

Compostos	Faixa de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) rios portugueses	Concentração média detectada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) Rio Paraíba do Sul – Brasil/RJ
Atrazina	0,01 – 2,73	0,231
Simazina	0,05 – 0,74	-
Terbutilazina	0,02 – 1,65	-
Alaclor	0,02 – 5,43	-
Metolaclor	0,01 – 0,40	-
Irgarol	0,01 – 0,26	0,138
Propanil	0,02 – 0,61	-
Tributilfosfato	0,01 – 3,90	-
Diuron	0,01 – 1,24	-
2,4,6-triclorofenol	0,02 – 2,3	-
Deisopropilatrazina	0,01 – 0,13	-
Dietilatrazina	0,01 – 0,5	-

Com relação à contaminação de alimentos, verifica-se, através dos Resultados Analíticos de 2002 do Programa de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) da ANVISA/MS, que muitos dos produtos agrícolas produzidos no Brasil estão contaminados por agrotóxicos. Nesse trabalho, 96 ingredientes ativos foram analisados em 9 produtos agrícolas (frutas e verduras). O morango possuía os

maiores índices de contaminação com agrotóxico. Sua contaminação com dimetoato chegava a 7,30 mg/kg, a maior encontrada em todas as análises. Vale ressaltar que alguns alimentos apresentaram contaminação com agrotóxicos proibidos para aquela cultura ou com uso desautorizado no país, como é o caso do paration etílico, dieldrin e clorpirifós metil. O que significa que esses produtos ainda estão sendo utilizados em algumas lavouras no país. Dois pesticidas organofosforados estavam entre os três compostos mais detectados, sendo o clorpirifós e o metamidofós, que foram encontrados em 6,65 e 5,68% das amostras analisadas, perdendo apenas para o ditiocarbamato, que foi detectado em 28,95% das amostras. Alguns tomates, por exemplo, apresentaram contaminação por metamidofós numa concentração de 2,33 mg/kg. Utilizando o valor de ingestão diária aceitável (IDA) para o metamidofós, 0,004 mg/kg de peso corpóreo, e considerando uma pessoa de 60 kg, a ingestão diária aceitável para ela seria de 0,24 mg de metamidofós, ou seja, se essa pessoa consumir pouco mais de 100 g desse tomate já estará ultrapassando seu limite de ingestão diária. O que mostra que esses dados são preocupantes visto que 100 g de tomate é uma pequena quantidade.

Nos parágrafos acima, verificou-se que um mesmo composto pode ser encontrado em diversos compartimentos do Meio Ambiente. Ou seja, quando se fala do destino final de um agrotóxico na natureza, refere-se à dispersão do mesmo e de seus produtos de degradação por esses compartimentos. Desse modo, prever como ocorre essa dispersão nem sempre é fácil porque vários fatores estão envolvidos, dos quais se pode destacar:

- Forma de aplicação do produto (aérea, terrestre, manual, mecânica);
- Cultura onde o produto foi aplicado;
- Condições climáticas (periodicidade de chuvas, velocidade dos ventos, temperatura);
- Local da aplicação (proximidade de ambientes aquáticos, geografia do terreno);
- Características físico-químicas do solo onde o produto foi aplicado (tipo de solo, quantidade de matéria orgânica);
- Características do ambiente aquático próximo do local de aplicação (quantidade de matéria orgânica, característica do sedimento, zona fótica, presença de peixes, crustáceos, entre outros animais aquáticos);

- Características físico-químicas do produto aplicado e de seus produtos de degradação.

Existem atualmente, disponíveis no endereço eletrônico do centro de modelagem ambiental do Canadá (CEMC - [www.trentu.ca/cemc/models.html](http://www.trentu.ca/cemc/models.html)), alguns modelos de equilíbrio de partição de compostos orgânicos no ambiente (Almeida, 2003). Através deste programa de modelagem pode-se estimar como ocorrerá a dispersão de um pesticida no meio ambiente. O programa está disponível em três níveis, onde o nível superior necessita de informações mais detalhadas que o anterior (Almeida, 2003). No nível I (versão 3.00), os dados de entrada necessários, para o composto orgânico e para o ambiente onde o produto foi aplicado, estão resumidos na tabela 6.

**Tabela 6:** Dados de entrada necessários para o modelo de equilíbrio de partição de compostos orgânicos no ambiente, nível I (versão 3.00)

<b>Composto Orgânico</b>	<b>Ambiente</b>
Massa molar Solubilidade em água Pressão de vapor Ponto de fusão Quantidade aplicada Logaritmo do coeficiente de partição n-octanol-água ( $\log K_{ow}$ )	Volume, em $m^3$ , de alguns compartimentos do meio ambiente e de alguns de seus constituintes, por exemplo, água, solo, ar, sedimento, organismos aquáticos (Peixe), matéria orgânica em suspensão na água.  Densidade, em $kg/m^3$ , e quantidade de carbono orgânico, em g/g, de alguns desses ambientes e de seus constituintes.

O coeficiente de partição n-octanol-água é definido como a relação da concentração de um pesticida na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Valores de  $K_{ow}$  não tem unidade e são expressos, normalmente, na forma logarítmica ( $\log K_{ow}$ ) (Prata, 2002).

$$k_{ow} = \frac{\text{Concentração na fase n - octanol}}{\text{Concentração na fase aquosa}}$$

Nesse teste laboratorial simples o n-octanol, por possuir características químicas semelhantes, representa o tecido adiposo de animais (ex. peixes), a fração lipídica do solo, de sedimentos e da matéria orgânica em suspensão presente nas águas de rios e lagos. Desse modo, pesticidas que possuem valores de  $\log K_{ow}$

elevados são considerados lipofílicos, ou seja, possuem baixa solubilidade em água e a tendência de se acumular em materiais orgânicos. Sendo assim, esse valor constitui um importante parâmetro para avaliar o destino final do pesticida no ambiente.

Para realizar o modelo de equilíbrio de partição no nível I para o DDT e para o paration metílico (PM) utilizou-se os dados descritos na tabela 7 e os valores pré-estabelecidos pelo programa para o ambiente, mostrados na tabela 8.

**Tabela 7:** Alguns parâmetros físico-químicos do DDT e do PM e a quantidade aplicada, para inserção de dados no modelo de equilíbrio de partição de compostos orgânicos no ambiente, nível I (versão 3.00)

Dados de Entrada	<sup>a</sup> Valores (DDT)	Valores (PM)	<sup>b</sup> Fonte
Massa molar (g/mol)	354	263,21	(NIST-69, 2005)
Temperatura de fusão (°C)	109	36	<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry/">http://webbook.nist.gov/chemistry/</a> , acessado em 08/08/2006
Pressão de vapor (Pa)	0,00002	0,002	
Solubilidade em água (≈25°C)	0,003 (g/m <sup>3</sup> )	60 (g/m <sup>3</sup> )	(Filizola <i>et al.</i> , 2002; Pehkonen e Zhang, 2002)
Log K <sub>ow</sub>	6,2	3	
Quantidade aplicada(kg)	100		-

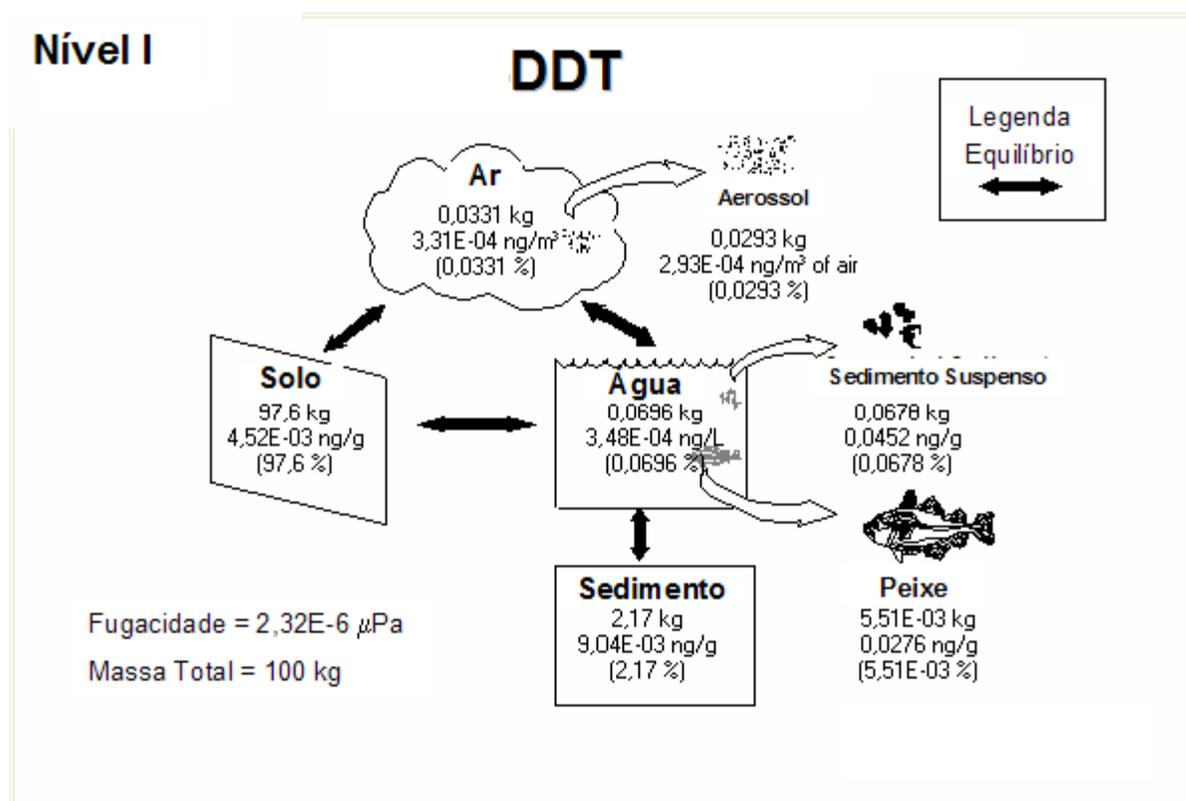
<sup>a</sup>Dados pré-existentes no programa; <sup>b</sup>Fonte de dados apenas para o paration metílico

**Tabela 8:** Alguns dados sobre as características do ambiente padrão existente no programa de partição nível I versão 3.00 – “EQC - standard environment”

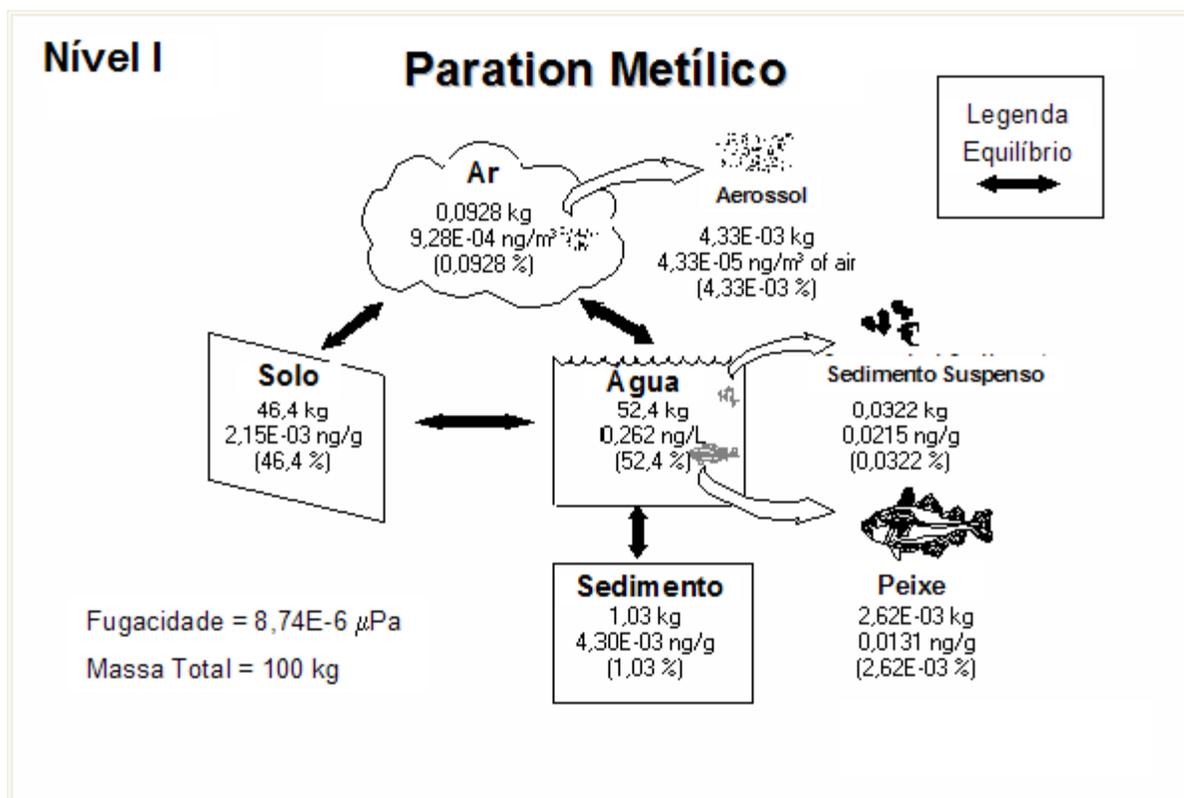
Compartimento	Volume (m <sup>3</sup> )	Compartimento	Fração Lipídica (g/g)
Ar	1 x 10 <sup>14</sup>	“Peixe”	0,05
Aerossol	2000		
Água	2 x 10 <sup>11</sup>		<b>Carbono Orgânico (g/g)</b>
Sólidos suspensos	1 x 10 <sup>6</sup>	Sólidos suspensos	0,2
Peixe	2 x 10 <sup>5</sup>	Solo	0,02
Solo	9 x 10 <sup>9</sup>	Sedimento	0,04
Sedimento	1 x 10 <sup>8</sup>		

Como resultado, obteve-se os diagramas mostrados nas figura 3 e 4, para o DDT e o PM, respectivamente. Analisando as figuras, observa-se que a figura 3 ilustra algumas propriedades do DDT já mencionadas, tais como: alta lipofilicidade, baixa solubilidade em água e elevado valor de log K<sub>ow</sub>. Desse modo, verifica-se que

esse composto concentra-se mais facilmente em compartimentos que possuem quantidade de matéria orgânica elevada (no caso, o peixe e o sedimento suspenso na água). Quanto à proporção do DDT nos diferentes compartimentos do ambiente, verifica-se que a maior parte aplicada fica no solo, devido ao seu grande volume e à presença de determinada quantidade de matéria orgânica. Observa-se ainda que a presença na água deste composto é muito baixa devido à sua baixa solubilidade em água. Um diagrama de partição diferente é obtido para o paration metílico, como se observa na figura 4. No caso desse composto, principalmente devido à sua alta solubilidade em água, uma maior proporção e concentração são encontradas nesse compartimento. Dessa maneira, estudos que verifiquem detalhadamente os impactos desse pesticida nesse compartimento do ambiente se fazem necessários.



**Figura 3:** Diagrama de dispersão obtido para o DDT em diversos compartimentos do meio ambiente (diagrama adaptado do obtido no programa)



**Figura 4:** Diagrama de dispersão obtido para o paration metílico em diversos compartimentos do meio ambiente (diagrama adaptado do obtido no programa)

### 1.5 Comportamento dos pesticidas em águas naturais

Uma vez presente nos ambientes aquáticos naturais, os pesticidas podem permanecer totalmente inertes ou sofrer degradação através de processos abióticos e bióticos, mesmo que seja necessário um longo período para isso. A princípio, considerava-se que as transformações bióticas controlavam a degradação dos pesticidas em ambientes naturais. Entretanto, sabe-se atualmente que em diversos casos são os processos abióticos que prevalecem (Wolfe *et al.*, 1990). Desse modo, para um maior detalhamento da degradação de um pesticida em ambientes naturais é aconselhável realizar a avaliação de ambos os processos, embora a maior parte dos trabalhos apresentados na literatura avaliem apenas os fatores abióticos.

#### 1.5.1 Reações de hidrólise

O termo hidrólise refere-se à reação de um composto orgânico com água onde uma ou mais ligações são rompidas e os produtos da reação incorporam os elementos da molécula de água. Este tipo de transformação freqüentemente resulta na troca de um grupo X, de um composto orgânico, RX, por um grupo OH da água (EPA, 2002), o que pode ser escrito como:  $RX + HOH \rightarrow ROH + HX$ .

É conveniente classificar as reações de hidrólise em três categorias: hidrólises ácida, básica e neutra. Na hidrólise ácida, um ácido, usualmente um próton ( $H^+$ ), catalisa a quebra da ligação. Nesse caso a hidrólise é acelerada pelo acréscimo na concentração do próton, e por esta razão, sua velocidade aumenta quando o pH diminui. No caso da hidrólise básica, íons hidroxila atuam como nucleófilos e são consumidos na reação. Nesse caso a hidrólise é acelerada pelo acréscimo na concentração dos íons hidroxila, e por esta razão, sua velocidade diminui com o decréscimo do pH. No terceiro tipo de hidrólise, a velocidade da reação independe da concentração de ácido ou base. As hidrólises neutra e alcalina são as reações mais comuns nos ambientes aquáticos naturais (Wolfe *et al.*, 1990), isso ocorre porque muitos ambientes aquáticos naturais possuem  $pH \geq 7,0$ .

A hidrólise de pesticidas organofosforados é talvez o processo mais estudado. Ela pode ocorrer através de mecanismos homogêneos, onde  $H_2O$  e  $OH^-$  (catálise ácida é menos comum, como mencionado acima) atuam como nucleófilos. Alguns íons metálicos dissolvidos (ex.  $Cu^{2+}$ ) podem ainda catalisar essas reações. Racke e colaboradores (1996) afirmam que o caminho mais comum para a degradação através da hidrólise do clorpirifós envolve a formação do 2-hidroxi-3,5,6-tricloropiridina, sendo essa reação acelerada em condições alcalinas e pela presença de alguns íons metálicos dissolvidos (ex.  $Cu^{2+}$ ). Um outro caminho para essas reações é a catálise heterogênea, onde óxidos metálicos e diferentes argilas podem atuar como catalisadores devido à presença de sítios nucleofílicos em sua superfície, onde os pesticidas organofosforados podem reagir (Dannenberg e Pehkonen, 1998; Pehkonen e Zhang, 2002).

Dannenberg e Pehkonen (1998) avaliaram a hidrólise de quatro pesticidas organofosforados (dissulfotom, diazinon, demeton-S e tiometon) na presença de hidróxido de alumínio e três óxidos de ferro ( $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ,  $\alpha-FEOOH$ ) e verificaram que a presença desses sólidos pode aumentar ou diminuir a taxa de hidrólise desses compostos. O tiometon e o diazinon foram os pesticidas mais susceptíveis à catálise, sendo o hidróxido de alumínio e o  $\alpha-FEOOH$  os catalisadores mais efetivos. Comber (1999) também avaliou a presença de alguns desses catalisadores e verificou que não foram efetivos para acelerar a hidrólise da antrazina e da simazina.

### 1.5.2 Reações redox

Nessa classe de reações estão incluídas as oxidações mediadas pela luz solar e as promovidas diretamente por oxidantes presentes na água (Wolfe *et al.*, 1990). Alguns autores, entretanto, preferem separar esses dois tipos de reações, denominando de reações de foto-degradação as mediadas pela luz solar, e reações de oxidação, as demais (Pehkonen e Zhang, 2002). Muitas reações de oxidação podem ocorrer nesses ambientes de maneira não fotolítica, promovidas por espécies químicas, tais como: oxigênio dissolvido, ozônio, íons metálicos, cloretos, entre outras (Wolfe *et al.*, 1990; Pehkonen e Zhang, 2002).

As reações mediadas pela luz solar ocorrem basicamente por dois processos: fotólise direta e indireta (sensibilizada). Na fotólise direta, o composto absorve luz solar ( $\lambda \geq 290$  nm) e sofre uma transformação. Essa absorção direta de energia pode resultar em clivagem de ligação, dimerização ou rearranjo do poluente. Como a camada de ozônio absorve as radiações provenientes do sol de comprimentos de onda inferiores a 290 nm, os compostos que não possuem absorção em comprimentos de onda superiores a esse não sofrem fotólise direta nesses ambientes, ou seja, esse tipo de processo é dependente do espectro de absorção do pesticida (Wolfe *et al.*, 1990; Mansour *et al.*, 1999). Essa dependência é comprovada com os resultados obtidos no trabalho de Santos e Rezende (2002), onde o pesticida paration em solução aquosa, nas mesmas condições, apresentou taxas de degradação diferentes quando foram utilizadas radiação eletromagnética com faixas de comprimento de ondas distintos ( $\lambda > 280$  nm e  $\lambda > 313$  nm). Quando comprimentos de onda superiores a 280 nm foram utilizados, sua degradação ocorreu rapidamente, enquanto que, quando apenas comprimentos de onda superiores a 313 nm foram utilizados, ou seja, comprimentos de onda entre 280 nm e 313 nm foram filtrados, sua degradação praticamente não ocorreu. No caso da fotólise indireta, a transformação do poluente é iniciada pela absorção de luz por outro composto presente no meio (sensibilizador). Numa possível situação o composto excitado transfere energia para o pesticida, o qual pode sofrer alguns processos, tais como: homólise, heterólise ou fotoionização (Burrows *et al.*, 2002). Numa outra situação o composto excitado gera no meio espécies reativas os quais iniciam uma série de reações que resultam na transformação do pesticida (Wolfe *et al.*, 1990; Mansour *et al.*, 1999). No esquema 1, tem-se a representação desses processos.



acelerar, retardar ou não modificar o processo de degradação abiótico de alguns pesticidas. Ou seja, as transformações fotoquímicas que podem ocorrer com estes poluentes no meio ambiente são muito mais complexas do que as que ocorrem em água deionizada (Balmer *et al.*, 2000). Outro fator importante para ser avaliado é o pH (Santos e Rezende, 2002). Desse modo, para se verificar o real impacto desses compostos no meio ambiente, estudos mais completos que simplesmente a fotólise direta devem ser realizados. Mansour e colaboradores (1997), por exemplo, verificaram que a presença de AH em solução aquosa alterava os produtos de degradação do herbicida pendimetalina quando comparado com os seus produtos em água deionizada. Peñuela e Barceló (1998) compararam a degradação do clorotalonil em água deionizada e em águas naturais, utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de irradiação. Eles verificaram que, em água deionizada, o composto demorou 84 horas para chegar a uma degradação de  $80,20 \pm 1,84\%$ , enquanto que em águas naturais a degradação foi de  $99,83 \pm 0,07\%$  em apenas 10 horas. Bachman e Patterson (1999) observaram a degradação do carbofurano em soluções com diferentes concentrações de matéria orgânica dissolvida, entre elas, os AH e AF sintéticos. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada UV com emissão em aproximadamente 254 nm e a concentração inicial do pesticida era de 3 ppm. No caso dos AH, por exemplo, as seguintes taxas de degradação,  $0,47$ ;  $0,27$  e  $0,16 \text{ h}^{-1}$  foram obtidas para as respectivas concentrações de AH, 3,4; 10,2 e 20,4 ppm. Observa-se assim que, com o acréscimo da concentração de AH em solução, há uma diminuição na degradação desse composto. Resultados similares foram obtidos para os AF e outras matérias orgânicas utilizadas (MO extraída de solo e de água), em todos os casos o aumento da concentração da MO dissolvida levou a um decréscimo na taxa de degradação do pesticida.

Garbin e colaboradores (2003) avaliaram a influência da presença das SH na fotólise dos pesticidas imazaquin, atrazina e iprodione. Eles observaram que os dois últimos chegam a ter sua fotólise acelerada com a presença de AH na solução em faixas específicas de concentração, sendo o efeito dos AH prejudicial à fotólise quando adicionados em concentrações acima ou abaixo destas faixas. Já para o imazaquin, que apresenta uma fotólise direta bastante rápida, a adição de AH mostrou-se sempre prejudicial, sendo o efeito diretamente proporcional à concentração utilizada.

Santos e Rezende (2002) também observaram variação na fotólise de pesticidas quando em meios de diferentes valores de pH, sendo que em meio alcalino, o paration etílico sofreu uma maior fotodegradação do que em pH natural. O mesmo resultado foi obtido por Panadés e colaboradores (2000) para a fotodecomposição de carbendazim. O que pode ter ocorrido nesses casos é o aumento da taxa de hidrólise, pois, como mencionado acima, uma catalise básica é susceptível em muitos casos.

Alguns trabalhos citados anteriormente utilizaram apenas luz artificial como fonte luminosa para realizar os experimentos (Bachman e Patterson, 1999; Santos e Rezende 2002), outros realizam uma comparação entre a luz artificial e natural (Mansour *et al.*, 1997; Peñuela e Barceló, 1998). Peñuela e Barceló (1998), por exemplo, comparando a degradação do clorotalonil utilizando essas duas fontes luminosas (solar e lâmpada de xenônio), verificaram que a decomposição desse composto ocorre mais lentamente na luz natural. Desse modo, visando verificar os reais processos de degradação dos pesticidas no meio ambiente, alguns autores utilizam apenas a luz solar (Castillo *et al.*, 1997). Nesse trabalho, Castillo e colaboradores (1997) avaliaram a persistência de três pesticidas organofosforados (fenitrotiona e paration metílico e etílico), de um pesticida organoclorado (pentaclorofenol) e de alguns produtos de degradação desses compostos, utilizando luz solar como fonte luminosa e três tipos de águas naturais (rio, estuário e subterrâneas). Eles observaram diferenças entre o tempo de meia-vida desses compostos nas diferentes águas utilizadas. A maior variação foi encontrada para o 3-metil-4-nitrofenol (produto de degradação da fenitrotiona), onde foi observado um valor de 4 dias para águas de rio e 0,4 dias para águas subterrâneas.

Nesse contexto, atualmente, tanto no Brasil através da Portaria Normativa IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis) Nº 84/96 de 15/10/96 publicada pelo Diário Oficial da União, como nos Estados Unidos, através das recomendações do protocolo da EPA (2002), o teste de fotólise exigido para o registro de um agrotóxico requer a presença de sensibilizadores (ácidos húmicos, por exemplo). Desse modo, a fotólise direta e indireta podem estar sendo avaliadas.

A EPA (2002), por exemplo, em seu protocolo, preconiza a adição de ácidos húmicos sintéticos (AHS) para a realização dos testes de fotólise. Porém, os

mesmos são realizados para uma única concentração de ácido húmico e um único valor de pH. Desse modo, como foi verificado com os trabalhos citados, esses testes podem não representar de fato, o que ocorre nos ambientes aquáticos naturais, visto que, diferentes concentrações de AH, valores de pH e as características do composto testado podem levar a diferentes resultados. A própria EPA (2002), diversas vezes no decorrer do protocolo, deixa clara a hipótese de que em muitos casos a aproximação desse teste pode não condizer com a realidade, como se verifica com as três passagens abaixo, retiradas do texto:

*...“Diferentemente de  $K_{DE}$  (Constante da Fotólise Direta), a qual, uma vez medida, pode ser calculada para diferentes estações e latitudes,  $K_{IE}$  (Constante da Fotólise Indireta) só pode ser aplicada à estação e latitude na qual ela foi determinada. Esta condição existe porque o espectro de ação solar para a foto-reação indireta em águas contendo substâncias húmicas não é totalmente conhecido e podem ser esperadas mudanças para diferentes compostos testes.”...*

*...“ $K_{IE}$  pode mudar um pouco de corpo aquático para corpo aquático porque a quantidade e a “qualidade” das substâncias húmicas dissolvidas mudam.”...*

*...“A foto-reatividade indireta de um composto em águas naturais dependerá da sua resposta a esses intermediários reativos (Oxigênio singlete, radicais peróxido, radical hidroxila, ânion superóxido, entre outros), e possivelmente outros ainda não conhecidos, bem como a habilidade da água em gerar tais espécies. Este último fator irá variar de água para água em um imprevisível caminho, a julgar pela complexidade da situação.”...*

Desse modo, torna-se evidente a necessidade de trabalhos que avaliem a validade dessa aproximação para os ambientes aquáticos naturais, principalmente para as características ambientais na região do hemisfério sul, onde poucos trabalhos nessa área são encontrados.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- Estudar o comportamento do paration metílico, um pesticida organofosforado intensamente utilizado na região norte fluminense do estado do Rio de Janeiro, quando irradiado pela luz solar em diferentes meios.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Comparar a degradação desse pesticida em soluções aquosa com e sem AHS;
- Avaliar a degradação biótica e abiótica do paration metílico em águas naturais da região;
- Determinar os processos relevantes para a degradação do composto em estudo em ambientes aquáticos naturais;
- Calcular as constantes cinéticas das reações de degradação e o tempo de meia-vida do composto estudado nas diferentes condições avaliadas no trabalho;
- Identificar possíveis produtos de degradação do pesticida em estudo.

## CAPÍTULO 2

### DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO EM SOLUÇÕES AQUOSAS COM E SEM ÁCIDOS HÚMICOS

Neste capítulo são apresentados a metodologia, resultados e discussões dos estudos de degradação do paration metílico realizados em soluções aquosas com e sem ácidos húmicos sintéticos.



## 1 PARTE EXPERIMENTAL

### 1.1 Determinação da concentração do paration metílico na formulação

Para determinar a concentração real do paration metílico (PM) no composto formulado utilizado ao longo dos experimentos (Folisuper-600Br<sup>®</sup> da Agripec) foram preparadas soluções, adicionando-se alíquotas de 3,3  $\mu\text{L}$  dessa formulação em 1g de solução (acetato de etila, grau pesticida – TediaBrazil).

Soluções padrão de PM (Riedel-de Haën, 99,8 %) foram preparadas nas seguintes concentrações (2,35; 1,84; 1,22 e 0,62 mg/g de solução), utilizando também como solvente o acetato de etila. Todas as amostras foram injetadas (1 $\mu\text{L}$ ) diretamente no sistema CG/EM preparado segundo os parâmetros descritos no item 1.4 (página 48). Após comparação com a curva analítica (tabela 10; página 50), concluiu-se que a concentração real de PM na formulação era de 585,00( $\pm$ 4,71) g L<sup>-1</sup> e não de 600g L<sup>-1</sup>, como menciona o rótulo do produto.

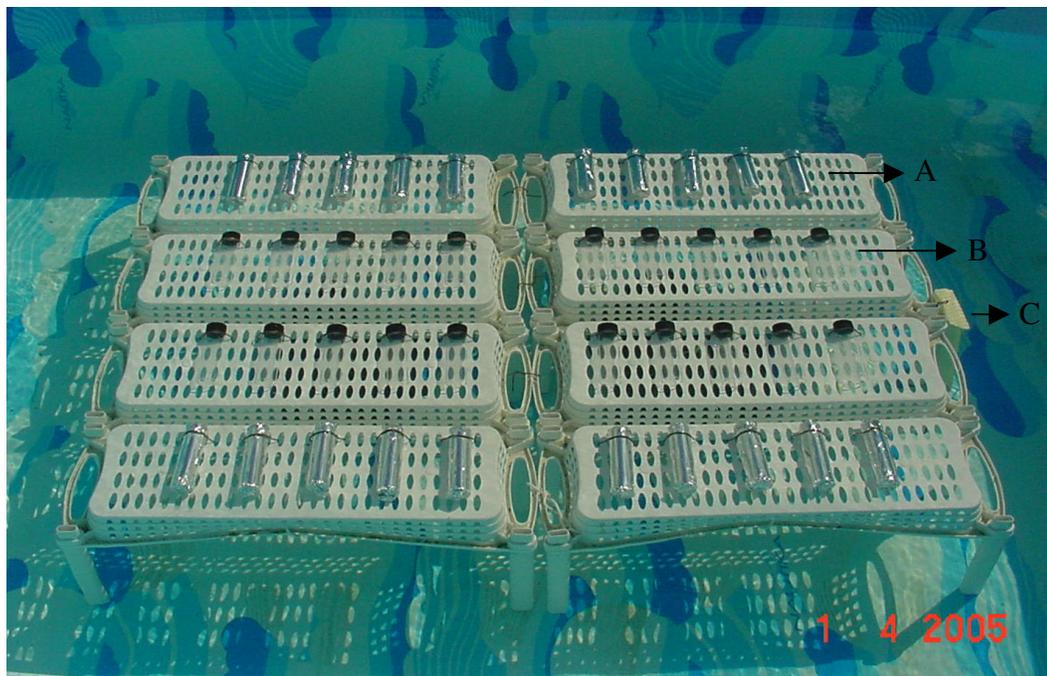
### 1.2 Degradação abiótica do paration metílico em água ultra-pura - Experimento 1

#### 1.2.1 Preparo e exposição das soluções para o teste de degradação

Para os experimentos foi preparada solução aquosa (água ultra-pura – MILLI-Q plus/Millipore) de paration metílico formulado com concentração de 89 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente a solução foi transferida para frascos de borossilicato de 40 mL (sem “*headspace*”), os quais foram acondicionados das seguintes maneiras:

- Expostos ao sol, imersos em água – AUPC1 (figuras 5 e 6; esquema 2);
- Expostos ao sol, imersos em água, envolvidos com papel alumínio – AUPE1 (figuras 5 e 6; esquema 2);
- Em local escuro dentro do laboratório – AUPL1.

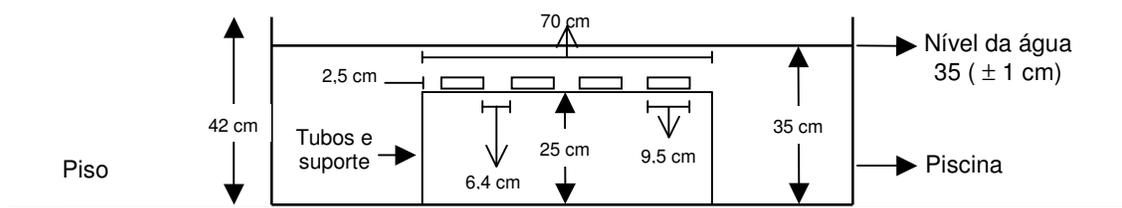
Para todos os experimentos a exposição das amostras ao sol ocorreu no telhado do anexo do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense (Campos-RJ).



**Figura 5:** Frascos de borossilicato expostos ao sol imersos em água – visão frontal; A = Tubos de borossilicato expostos ao sol com papel alumínio (Escuro - E); B = Tubos de borossilicato expostos diretamente à radiação solar (Claro - C) e C = Termômetro de máximo/mínimo.



**Figura 6:** Frascos de borossilicato, com e sem papel alumínio, expostos ao sol, imersos em água



**Esquema 2:** Visão lateral da piscina onde os tubos de borossilicato foram imersos para os estudos de degradação. Água proveniente da estação de tratamento da cidade foi utilizada para imersão dos tubos.

A quantificação de PM foi realizada, em duplicata, nas amostras iniciais e após períodos de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11 e 13 dias, para os frascos expostos diretamente à radiação solar e nos períodos inicial e após 2, 4, 6, 9 e 13 dias, para as amostras armazenadas no laboratório e expostas a radiação solar envolvidas com papel alumínio.

### **1.3 Degradação abiótica do paration metílico em água ultra-pura e na presença de AHS - Experimento 2**

#### **1.3.1 Preparo da solução estoque de AHS**

As soluções de AHS utilizadas nos experimentos descritos a seguir (experimentos 2, 3 e 4) foram preparadas com base no protocolo da EPA para o teste de fotólise indireta (EPA, 2002). Resumidamente, foram adicionados 10 g de AHS (Ácido Húmico, Sal Sódico/ Sigma-Aldrich) em 1 L de solução de NaOH (0,1%), que posteriormente foram deixados sob agitação por 1 h. Após esse período, a solução deveria ser filtrada, porém mesmo utilizando filtro qualitativo não foi possível realizar esse procedimento devido à viscosidade da solução. Desse modo, posteriormente à agitação o pH da solução foi ajustado para 7,00 pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $9 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em seguida, a solução foi levada à exposição solar durante 4 dias (6-10/05/05). Após o período de exposição foi retirada uma alíquota de 5,5 mL para o preparo de 1 L de solução estoque de AHS. Essa solução apresentou uma absorvância de 0,537 u.a. em 370 nm (célula de 1 cm) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, sendo posteriormente guardada sob refrigeração. Antes de ser utilizada nos experimentos, a solução foi diluída 10x com tampão fosfato  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , gerando uma solução com absorvância aproximadamente igual a  $5,00 \times 10^{-2}$  u.a. em 370 nm (célula de 1 cm) e Carbono Orgânico Total (COT) de aproximadamente 5 ppm, como indica o protocolo citado.

#### **1.3.2 Preparo e exposição das soluções para o estudo de degradação**

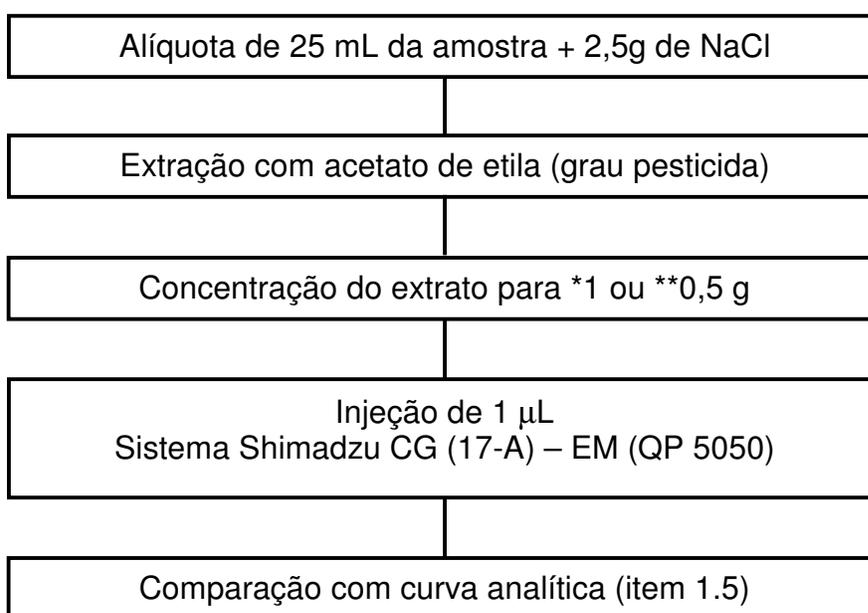
Foram preparadas soluções, com e sem AHS, de PM na concentração de  $207 \mu\text{g L}^{-1}$ . Após o preparo, as soluções foram transferidas separadamente, para frascos de borossilicato de 40 mL (sem “*headspace*”), os quais foram acondicionados da seguinte forma:

- Expostos ao sol, imersos em água (AUPC2 e AHC2);
- Expostos ao sol, imersos em água, envolvidos com papel alumínio (AUPE2 e AHE2).

A quantificação de PM foi realizada, em duplicata, nas amostras iniciais e após períodos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 e 13 dias, para os frascos expostos diretamente à radiação solar e nos tempos inicial e após 2, 4, 7, 9 e 13 dias, para as amostras expostas a radiação solar envolvidas com papel alumínio.

#### 1.4 Quantificação do paration metílico nas amostras

A quantificação do paration metílico nas amostras dos experimentos 1 e 2, visando verificar a sua degradação ao longo do tempo, foi realizada segundo o procedimento descrito abaixo (figura 7).



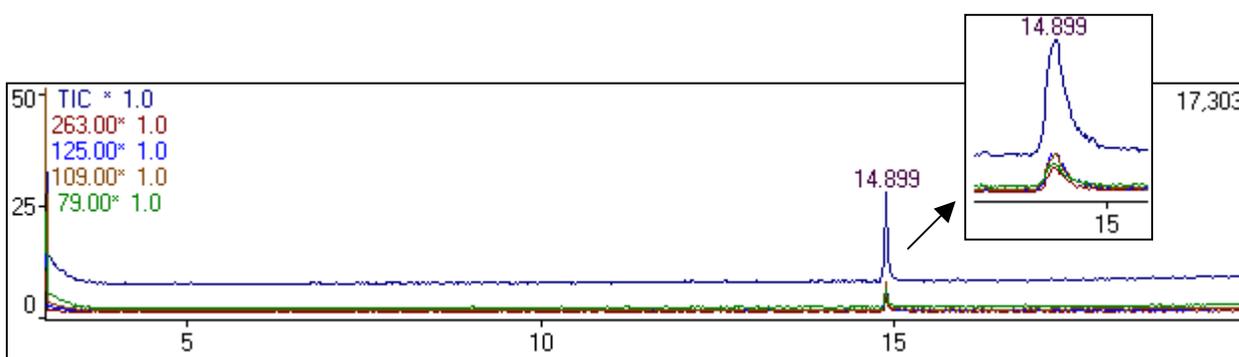
**Figura 7:** Procedimento geral para a quantificação do paration metílico nas amostras (\*Experimento 1, \*\*Experimento 2)

Alguns parâmetros cromatográficos utilizados para o procedimento das análises encontram-se na tabela 9.

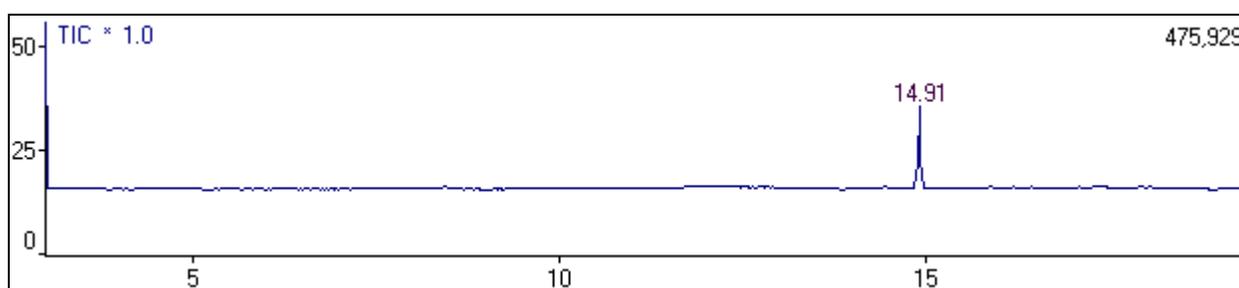
**Tabela 9:** Parâmetros cromatográficos utilizados para realização das análises (Exp. 1 e 2)

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores ou especificações</b>
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	280 °C
Temperatura inicial do forno/tempo de permanência	50 °C / 1 min
Taxa de aquecimento	12 °C/min
Temperatura final do forno/tempo de permanência	280 °C/1 min
Pressão inicial/tempo de permanência	116,7 kPa/ 1,5 min
Taxa de elevação da pressão	4,1 kPa /min
Pressão final/tempo de permanência	194 kPa/ 2 min
Coluna	DB 5 (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, 0,25 µm)

Para todas as amostras no experimento 1 e nas injeções para quantificação do paration metílico na formulação, onde as concentrações utilizadas eram elevadas, as análises cromatográficas foram realizadas usando o modo de varredura (SCAN;  $m/z$  60 – 600), razão de “split” de 1:30 e ganho do detector igual a 1,0 kV. Para o experimento 2 foi utilizado o modo de monitoramento de íon seletivo (*Selective Ion Monitoring* – SIM), razão de “split” de 1:15 e ganho do detector igual a 1,5 kV. Os íons monitorados no método SIM foram  $m/z$  263, 125, 109 e 79 (figura 8). O tempo de retenção para o paration metílico, nessas condições, foi de aproximadamente 14,900 minutos (figuras 8 e 9).



**Figura 8:** Cromatograma obtido após injeção de 1  $\mu$ L do extrato proveniente de extração e concentração da amostra inicial do experimento 2 – PM formulado em solução aquosa (207  $\mu$ g L<sup>-1</sup>)



**Figura 9:** Cromatograma obtido após injeção de 1  $\mu$ L da amostra do ponto 3 (1,22 mg/g  $\rightarrow$  48,9 mg L<sup>-1</sup>) da curva analítica do composto padrão em acetato de etila (Curva 2)

### 1.5 Curvas analíticas

Na tabela 10 são apresentados alguns dados referentes a curvas analíticas preparadas ao longo do trabalho. As amostras das curvas 1 e 2 foram preparadas pela adição de PM padrão (Riedel-de Haën, 99,8%) em acetato de etila. Para as demais curvas (3, 4 e 5) as amostras foram preparadas pela adição de PM formulado em água ultrapura com (curva 4) ou sem AHS (curvas 3 e 5). Para as

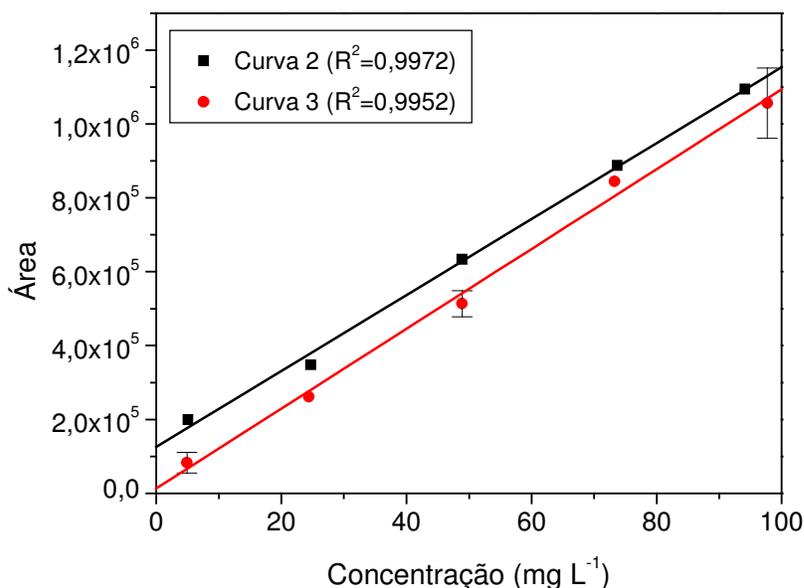
amostras das curvas 3, 4 e 5 foi realizado o procedimento de extração descrito no item 1.4 (Capítulo 2; página 48) antes da injeção no sistema cromatográfico. Nas curvas 1 e 2 as amostras foram injetadas diretamente. Em todos os casos foram injetados volumes de 1  $\mu$ L, os parâmetros cromatográficos utilizados também foram descritos no item 1.4.

A curva 1 foi utilizada para realizar a quantificação do paration metílico na formulação utilizada, como já mencionado no item 1.1 (Capítulo 2; página 45). A curva 2 foi preparada para verificar a porcentagem de recuperação do paration metílico nas amostras com concentração elevada (experimento 1), após o processo de extração. Na figura 10, as duas curvas (curvas 2 e 3) são comparadas e verifica-se que não há grandes perdas no processo de extração, visto que, as áreas obtidas não diferem significativamente. Para o ponto 3 (48,9 mg L<sup>-1</sup>), por exemplo, a recuperação é de 81( $\pm$ 6%). As curvas 3, 4 e 5 foram preparadas para verificar a degradação do paration metílico ao longo do período de exposição, para os experimentos mencionados na tabela 10.

**Tabela 10:** Dados referentes a algumas curvas analíticas preparadas ao longo do trabalho. Curvas 1 e 2: Soluções de PM padrão em acetato de etila injetadas diretamente no sistema CG/EM; Curvas 3, 4 e 5: Soluções aquosas, com e sem AHS, de PM formulado injetadas após processo de extração e concentração.

Curvas	Meio utilizado	Concentração de PM	Equação da reta	R <sup>2</sup>
1	Acetato de etila	2,36; 1,84; 1,22 e 0,62 mg/g	Y = 782634x -171412	0,9976
2	Acetato de etila	2,36 <sup>a</sup> ; 1,84; 1,22; 0,62 e 0,13 mg/g ou 94,1 <sup>b</sup> ; 73,6; 48,9; 24,7 e 5,14 mg L <sup>-1</sup>	Y = 10291x + 125032	0,9972
3 (Exp. 1)	Água ultra-pura	97,7; 73,3; 48,9; 24,4 e 4,9 mg L <sup>-1</sup>	Y = 10803x +13291	0,9952
4 e 5 (Exp. 2)	Solução c/ AHS	198,1; 148,6; 99,1; 49,6 e 9,9 $\mu$ g L <sup>-1</sup>	Y = 171,7x + 549,8	0,9940
	Água ultra-pura		Y = 103,6x - 700,8	0,9973

<sup>a</sup>Concentração de PM em miligramas por grama de solução (solvente = Acetato de Etila); <sup>b</sup>Concentração relativa de PM, considerando o processo de extração e concentração realizado, em miligramas por litro de solução aquosa.



**Figura 10:** Comparação das áreas obtidas após injeção de 1 µL das amostras das curvas analíticas 2 (PM padrão em acetato de etila) e 3 (Extratos obtidos após processo de extração e concentração das soluções aquosas de PM formulado com concentrações similares as amostras da curva 2). Os pontos que possuem barra de desvio padrão foram realizados em duplicata.

### 1.6 Análise dos produtos de degradação

Para o experimento 1, os extratos obtidos das amostras no tempo inicial e expostas ao sol, com ou sem papel alumínio, durante 2, 4, 6, 9, 11 e 13 dias, foram totalmente evaporados utilizando leve fluxo de argônio (White Martins), com posterior adição de 0,1 mL de acetato de etila. Em seguida foi realizada a injeção de 1 µL desses novos extratos no sistema CG-EM, mencionado na figura 7 (página 48), utilizando os parâmetros descritos na tabela 9 (página 48), com método SCAN ( $m/z$  60 - 600), razão de “split” 1:20 e ganho do detector em 1,2 kV. O *software* de comando do detector era programado para desligar entre o tempo de retenção de 14,70 e 16,50 min para evitar que o paration metílico em alta concentração entrasse em contato com o filamento, podendo danificá-lo ou sujá-lo. Vale ressaltar que quando o detector é desligado há uma pequena queda na linha base, logo retornando ao normal e quando ele é religado um pico intenso é detectado (figura 14 A, B e C – página 64).

Com relação à análise dos produtos de degradação nas amostras do experimento 2, até o momento da sua realização ainda não tinha sido possível

otimizar os parâmetros para essas análises, visto a baixa concentração inicial do pesticida, desse modo essa determinação não foi realizada para esse experimento.

## **1.7 Dados do clima ao longo dos experimentos**

### **1.7.1 Temperaturas máximas e mínimas**

No período de exposição das amostras à radiação solar foram colocados dois termômetros de determinação das temperaturas máximas e mínimas (Incoterm<sup>®</sup> – Indústria de Termômetros Brasil). Um dos termômetros foi colocado dentro da água onde os tubos eram imersos (figura 5; página 46) e o outro, em local próximo à exposição. Em ambos os experimentos as leituras foram feitas nos seguintes dias após o início da exposição: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11 e 13.

### **1.7.2 Dados de intensidade luminosa e precipitação**

Os dados de intensidade luminosa e de precipitação foram obtidos junto à estação meteorológica do Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (21°75' S; 41°30' O e 11 m de altitude). A estação encontra-se próxima ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, local onde foram realizados os experimentos ( $\approx$  2 km de distância). Os dados de luminosidade foram obtidos com o auxílio do Pyranometer CM 11 nº 7.1415.01.000 da ADOLF THIES GmbH & Co.KG, instrumento utilizado para realizar medidas meteorológicas. As medidas foram feitas durante todo o dia com intervalos de 6 minutos entre elas. O espectro de medida da radiação é de 0,305 a 2,8  $\mu\text{m}$  e a intensidade é expressa em  $\text{W m}^{-2}$ . As medidas de precipitação foram realizadas utilizando-se um pluviômetro padrão com aproximadamente 20 cm de diâmetro no topo (coletor) e um tubo de medida cilíndrico com um décimo da área de seção reta do coletor.

## 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo conhecimento das inúmeras variáveis e processos que podem atuar na degradação dos pesticidas em ambientes aquáticos naturais, buscou-se ao longo do trabalho elevar gradativamente a complexidade do meio onde o estudo cinético estava sendo realizado, visando ao final indicar com maior propriedade o que ocorre com o paration metílico nesses ambientes. Neste capítulo são analisados apenas os estudos de degradação realizados em solução aquosa, na presença ou ausência de ácidos húmicos sintéticos. Entre outros objetivos, no experimento 1 buscou-se avaliar a degradação do paration metílico via processos de hidrólise e fotólise direta e ainda iniciar a investigação dos produtos de degradação gerados. No experimento 2, além dos processos citados, a degradação via fotólise indireta também foi estudada. Antes de iniciar a discussão dos estudos de degradação propriamente ditos, serão discutidos, ainda que de maneira preliminar, alguns aspectos relevantes sobre procedimentos realizados em todos os experimentos. Estes procedimentos visavam aproximar ao máximo as condições dos estudos de degradação do pesticida com as condições encontradas nos ambientes aquáticos naturais (objetivo buscado ao longo destes estudos).

### 2.1 Temperatura da solução nos estudos de degradação

A temperatura na qual o estudo de degradação é realizado tem influência direta, principalmente, sobre o processo de degradação via hidrólise. Com auxílio dos dados apresentados na tabela 11, observa-se que com pequenas variações na temperatura de avaliação do processo de hidrólise, há uma grande discrepância nos resultados cinéticos obtidos. Variando-se, por exemplo, a temperatura de 32°C para 40°C, o tempo de meia-vida de degradação do paration metílico devido à hidrólise cai de 96 para 10 dias, ou seja, com o acréscimo de 8°C na temperatura de avaliação desse processo, a degradação é aproximadamente 10 vezes mais rápida.

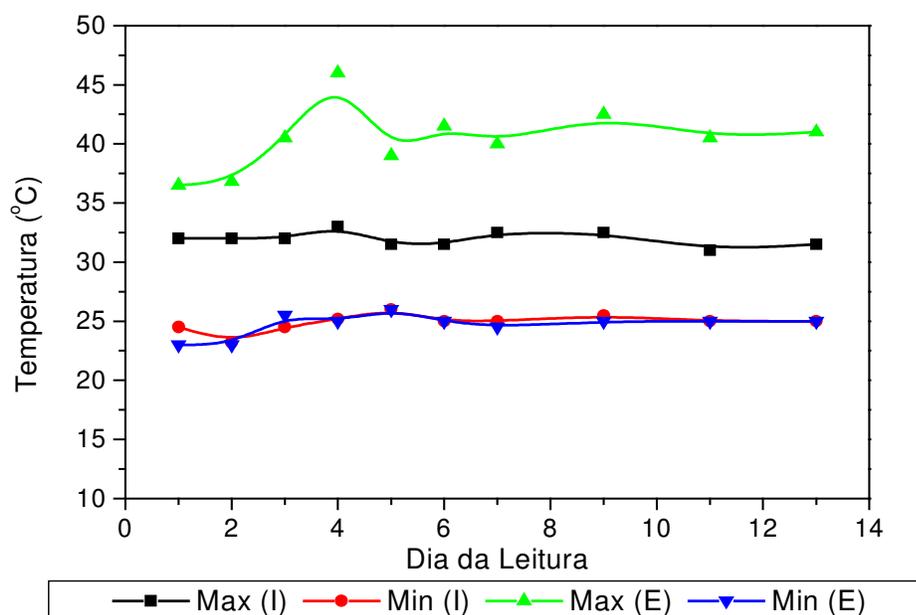
**Tabela 11:** Constante de velocidade e tempo de meia-vida (cinética de 1ª ordem) da hidrólise em solução aquosa (água ultra-pura) do paration metílico em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	k (d <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (dias)	Condições	Referência
24	0,00475	147	pH 8,0 (tampão fosfato)	Noblet <i>et al.</i> , 1996
32	0,00723	96		
40	0,0680	10		
6 (±0,5)	-	237	pH 6,1	Lartiges e Garrigues, 1995
22 (±1,5)	-	46		

Muito provavelmente, devido às elevadas temperaturas registradas no local de exposição das amostras ao sol ao longo dos experimentos (até 47°C), se os tubos de borossilicato utilizados no trabalho fossem expostos à radiação solar na ausência de um sistema para o controle de temperatura a solução em seu interior chegaria a temperaturas muito diferentes das encontradas em ambientes aquáticos naturais. Nessas condições o processo de hidrólise poderia estar sendo evidenciado em detrimento a outros processos (ex. fotólise direta e indireta) que poderiam ser mais relevantes na degradação do paration metílico nesses ambientes, inferindo erros ao presente trabalho. Desse modo, visando evitar o elevado aquecimento nas soluções no interior dos tubos e minimizar grandes variações de temperatura em seu interior que pudessem ocorrer ao longo dos dias de exposição, os estudos de degradação foram realizados com os tubos imersos em água (figura 5 e esquema 2; página 46), exceto no experimento 1, onde alguns frascos foram acondicionados dentro do laboratório, a fim de verificar a eficiência do procedimento adotado.

A água é um líquido que possui elevada capacidade calorífica, a temperatura ambiente aproximadamente igual a 4 J.K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> (Atkins, 1999), ou seja, para promover a variação de 1 K na temperatura de 1 g de água precisa-se fornecer uma quantidade de calor igual a 4 J, com aumento da massa de 1 para 100g a quantidade de calor necessária para realizar a mesma variação de temperatura também é multiplicada por 100. De maneira resumida, pode-se considerar que quanto maior a massa de água mais difícil se torna variar sua temperatura. Sendo assim, rios e lagos, por exemplo, apresentam uma certa estabilidade térmica, devido às grandes massas de água que geralmente possuem. Desse modo, fica claro que se os tubos de borossilicato, com pequenos volumes, apenas 40 mL, fossem expostos diretamente à radiação solar, a variação de temperatura da solução em seu interior muito provavelmente seria similar à observada no ambiente.

A figura 11 mostra a variação das temperaturas máximas e mínimas ao longo do experimento 1 medidas por dois termômetros de máximo/mínimo, um localizado dentro da água ( $\approx 900$  L) onde os tubos estavam imersos (interno – I) e o outro bem próximo ao local do experimento (externo – E). Analisando a figura 11, verifica-se que a variação de temperatura no ambiente (aproximadamente de 22 a 47°C) é muito superior à variação de temperatura no interior da água (aproximadamente de 25 a 32°C). Observando a tabela 15 (página 61), verifica-se ainda que não há grande diferença entre o tempo de meia-vida das amostras expostas ao sol com papel alumínio e as acondicionadas dentro do laboratório ( $26\pm 3^\circ\text{C}$ ), ambas apresentam tempo de meia vida próximo de 32 dias. Esses resultados evidenciam que a imersão dos tubos em um grande volume de água para a realização dos estudos de degradação foi eficaz e importante para se alcançar os objetivos propostos no trabalho. Dados semelhantes aos mostrados na figura 11 para o experimento 1, foram coletados para os demais experimentos, sendo mostrados em anexo (figuras 38, 39 e 40).



**Figura 11:** Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 1

Na tabela 12 são resumidos alguns dados referentes à exposição das amostras à radiação solar de alguns trabalhos presentes na literatura que investigaram a degradação de pesticidas utilizando luz do sol como fonte luminosa

(vale ressaltar que muitos dos trabalhos citados fizeram ainda investigações utilizando lâmpadas como fonte de radiação).

**Tabela 12** : Dados referentes à exposição das amostras à radiação solar de alguns trabalhos presentes na literatura

País	Informações sobre o período de exposição	Variação de temperatura (°C)	Material do recipiente	Volume da solução	Referência
França	Fevereiro - julho (1993)	-2 a 25	Borossilicato	*4 L	Lartiges e Garrigues (1995)
Portugal	Maio - junho (1996)	13 ( $\pm 3$ ) a 21 ( $\pm 5$ )	Borossilicato	1 L	Castillo <i>et al.</i> (1997)
Alemanha	Primavera	25 Temperatura controlada	Borossilicato	0,5 L	Mansour <i>et al.</i> (1997)
França	Junho - julho (1999)	-	Borossilicato	-	Vialaton e Richard (2002)
Eslovênia	-	10 a 25	-	1 L	Bavcon <i>et al.</i> (2003)
Estados Unidos	Dias ensolarados	-	Quartzo	-	Campbell <i>et al.</i> (2004)
Grécia	Junho – julho (2003)	16 a 33	Quartzo	1 L	Dimou <i>et al.</i> (2005)
Eslovênia	-	-	Vidro	-	Prosen e Zupančič-Kralj (2005)

\* Recipiente de 10 L aberto, após cada amostragem o volume era ajustado para 4 L considerando-se a respectiva diluição.

Observando os dados acima, verifica-se que apenas um dos trabalhos citados controlou a temperatura da solução onde os testes eram realizados, porém a manteve constante, o que para representar um ambiente aquático natural pode não ter sido uma escolha adequada, visto que variações de temperatura são observadas nesses meios. Para os demais trabalhos, muito provavelmente a variação de temperatura da solução contendo os pesticidas foi similar a do ambiente no período de realização dos testes, visto os pequenos volumes de amostras utilizados e a inexistência de metodologias para o controle da temperatura. No caso dos trabalhos que mencionaram a variação de temperatura ao longo dos experimentos, dados valiosos, e até certo ponto indispensáveis para interpretação dessa classe de

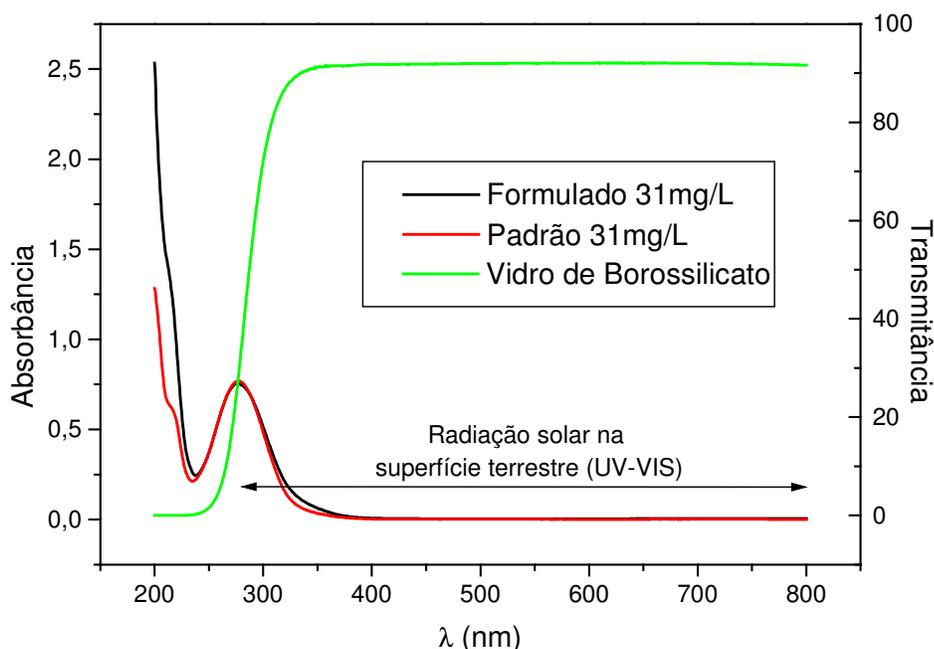
estudos, nenhum deles parece ter tido problemas com a elevação exagerada da temperatura como poderia ter ocorrido no presente trabalho. Lartiges e Garrigues (1995) podem ter tido problemas com as baixas temperaturas detectadas (até - 2°C), podendo inclusive ter ocasionado o início do processo de congelamento das amostras (situação não mencionada pelos autores), o que muito provavelmente não aconteceria com as águas de um rio ou de um lago, porém mesmo dessa maneira não aparenta ser uma variação brusca em relação ao ambiente do país onde o estudo foi realizado. Para o caso dos trabalhos que não determinaram a variação de temperatura ao longo dos experimentos, o trabalho realizado por Campbell et al. (2004), no estado do Havaí (Estados Unidos) parece ser o único que poderia ter tido problemas com as elevadas temperaturas, porém os compostos com os quais o trabalho foi realizado possuíam tempo de meia vida de hidrólise elevado com relação ao da fotólise, desse modo os autores não se preocuparam com elevações exageradas de temperatura. Nota-se ainda que todos os trabalhos citados na tabela 12 foram realizados em países do hemisfério norte, o que pode elevar a importância do presente trabalho, visto que a degradação dos pesticidas em ambientes aquáticos naturais pode variar bastante de ambiente para ambiente devido às diferentes características de cada região, como foi apresentado no capítulo 1. A degradação abiótica dos pesticidas nesses ambientes vai depender de diversas variáveis naturais, como as características físico-químicas da água (quantidade e “tipo” de matéria orgânica dissolvida, pH, presença de algumas espécies oxidantes, entre outros fatores) e as características climáticas (temperatura, intensidade da radiação solar, entre outros fatores). Desse modo, mesmo que as condições climáticas do nosso país muitas vezes favoreçam a degradação desses compostos em ambientes aquáticos naturais, quando comparados a grande parte dos países do hemisfério norte, devido às elevadas temperaturas e intensa radiação solar durante praticamente todo o ano. Trabalhos que verifiquem o real impacto desses produtos em ambientes aquáticos dessa região se fazem necessários, mesmo porque a degradação inicial desses produtos, muito provavelmente favorecida em ambientes aquáticos nesse hemisfério, muitas vezes não significa que eles tenham se tornado totalmente inócuos ao meio ambiente, como visto no capítulo anterior (Capítulo 1).

## **2.2 Frascos utilizados para realização dos estudos de degradação**

Além da temperatura, um outro fator que pode influenciar de maneira decisiva a degradação de um pesticida nos ambientes aquáticos naturais é a radiação solar.

Além da intensidade da radiação, o comprimento de onda incidente na amostra pode ser determinante no seu processo de degradação nesses meios. Desse modo, quando se almeja avaliar um processo foto-dependente que ocorre em águas naturais deve-se escolher um material que não altere, ou ainda, altere da menor maneira possível as características da radiação solar incidente na amostra. Analisando a tabela 12 (página 56), verifica-se que existem basicamente três tipos de materiais que constituem os recipientes utilizados nos experimentos que realizam exposição das soluções a radiação solar, sendo eles: vidros de quartzo, borossilicato e o vidro comum. Dos três, o quartzo é o material mais “transparente” à radiação UV, porém possui um custo de aquisição elevado, um dos motivos pelos quais não foi utilizado no presente trabalho. Porém o material do vidro utilizado nessa classe de trabalhos não precisa ser necessariamente “transparente” em toda região do UV-VIS, basta não absorver, ou ainda, absorver o menos possível a radiação proveniente do sol que alcança os corpos aquáticos naturais.

Analisando a figura 12, verifica-se que o vidro de borossilicato, utilizado nos experimentos, inicia uma absorção mais significativa da radiação solar, ou seja, observa-se uma queda na transmitância, a partir de aproximadamente 350 nm, próximo de 290 nm a transmitância chega a 50 % e só a partir de 250 nm o vidro absorve totalmente a radiação eletromagnética. Considerando-se que poucos fótons com comprimento de onda inferior a 290 nm, e nenhum inferior a 280 nm, chegam à superfície terrestre (INPE, 2006), pode-se considerar que a escolha na utilização do vidro de borossilicato muito provavelmente não induziu erros significativos ao trabalho. Utilizando os dados citados acima, vale ressaltar ainda, que mesmo que os estudos de degradação fossem realizados com tubos de quartzo, não haveria fótons com comprimento de onda adequado para interagir diretamente com a transição eletrônica mais energética ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) do composto em estudo, visto que, a mesma ocorre em comprimentos de ondas menores que 250 nm. Desse modo, a escolha de tubos de quartzo para os testes de degradação poderia apenas elevar o número de fótons que interage com a transição eletrônica menos energética ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do composto, conseqüentemente podendo levar a uma cinética de degradação via fotólise levemente mais acelerada e não alterar bruscamente o processo.



**Figura 12:** Espectro eletrônico das soluções aquosas de paration metílico (absorvância) e do vidro de borossilicato (média de três frascos) utilizado no presente experimento (transmitância)

Com relação aos frascos de vidro, acredita-se que sua escolha seria inadequada para se alcançar os objetivos propostos no trabalho, visto que, muito provavelmente esse tipo de material absorveria parcela importante da radiação eletromagnética proveniente do sol. Vale ressaltar ainda que, tubos de um mesmo material, muito provavelmente de fabricantes diferentes, podem apresentar diferenças na absorção da radiação eletromagnética. Com auxílio da tabela 13, observam-se variações na transmitância dos vidros de borossilicato utilizados no presente trabalho para os utilizados por Vialaton e Richard (2002). Para radiações com comprimentos de onda próximos a 310 nm, por exemplo, a transmitância do vidro utilizado por esses pesquisadores já é de apenas 54 % enquanto que para os vidros utilizados no presente trabalho ainda é de 79%. Essas diferenças podem ainda estar sendo observadas devido a diferenças na determinação desses valores. No caso do presente trabalho os espectros eletrônicos, de três amostras, foram obtidos após fixação, individual, de pedaços de tubos quebrados no suporte de cubetas de um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu. O espectro foi obtido para apenas uma camada de vidro, sendo o espectrofotômetro zerado com ar atmosférico.

**Tabela 13:** Comparação entre a transmitância dos tubos de borossilicato utilizados no presente trabalho ( $T_{tb1}$ ) e nos experimentos realizados por Vialaton e Richard ( $T_{tb2}$ ) em determinados comprimentos de onda

$\lambda$ (nm)	$T_{tb1}$ (%)	$T_{tb2}$ (%)
320	86	71
310	79	54
300	68	28

### 2.3 Experimento 1

Esse experimento foi realizado entre os dias 1<sup>o</sup> e 14 do mês de abril do ano de 2005. Alguns resultados relacionados às condições climáticas avaliadas ao longo do experimento encontram-se na tabela 14.

**Tabela 14:** Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 1

Período	Média da temperatura mínima e máxima (°C)		Radiação (W m <sup>-2</sup> )	Precipitação (mm)
01/04/05 (14:24)	<b>Interna</b>	<b>Externa</b>		
a	24,9 (±0,8)	24,7 (±1,0)	227,69	6,60
14/04/05 (15:00)	32,0 (±0,6)	40,4 (±2,8)		

#### 2.3.1 Cinética de Degradação

Nesse experimento foi utilizada apenas solução aquosa de paration metílico formulado com o objetivo de avaliar a degradação do pesticida principalmente via os processos de hidrólise e fotólise direta. Vale ressaltar que esse experimento foi realizado com concentrações iniciais elevadas do pesticida (89 mg L<sup>-1</sup>) quando comparado com os demais experimentos ( $\approx 200 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O objetivo dessa variação será discutido no item seguinte.

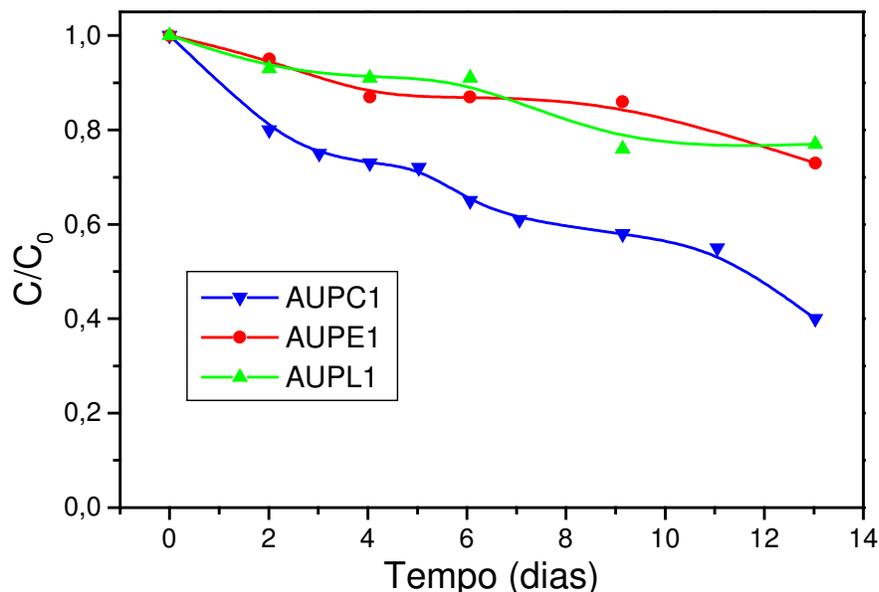
Para os frascos envolvidos com papel alumínio, acondicionados dentro do laboratório (AUPL1) ou expostos ao sol, imersos em água (AUPE1), muito provavelmente a degradação do composto ocorreu exclusivamente via reação de hidrólise. Analisando a figura 13 e a tabela 15, verifica-se que de maneira isolada esse processo não induz a uma degradação elevada do composto. Após treze dias de experimento houve apenas 23 e 27% de degradação do pesticida nas amostras acondicionadas no laboratório e expostas ao sol com papel alumínio, respectivamente. O tempo de meia vida calculado, pois não se chegou à metade da

concentração do paration metílico nessas amostras, foi de aproximadamente 32 dias, valor próximo ao encontrado no trabalho realizado por Lartiges e Garrigues (1995) (tabela 11; página 54). Quando os autores realizaram a avaliação do processo de hidrólise do paration metílico a uma temperatura de 22 ( $\pm 1,5$  °C) e pH de 6,1, condições próximas ao presente estudo, o tempo de meia vida encontrado foi de 46 dias. Essa divergência encontrada entre os valores do tempo de meia-vida podem ter ocorrido devido à diferença de pH do meio (6,1  $\rightarrow$  5,2), a erros no tempo de meia vida calculado, ou ainda, mais provavelmente, pela diferença de temperatura na qual o processo de hidrólise foi avaliado. No presente experimento, a temperatura foi de 26 ( $\pm 3$ °C) para as amostras acondicionadas dentro do laboratório e variou de 24,9 ( $\pm 0,8$ °C) a 32,0 ( $\pm 0,6$ °C) para as amostras expostas ao sol com papel alumínio. Ou seja, no presente trabalho foram utilizadas temperaturas mais elevadas, o que muito provavelmente levou a um acréscimo na taxa de degradação via hidrólise e conseqüente diminuição no tempo de meia vida do composto.

**Tabela 15:** Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 1, considerando-se uma reação de primeira ordem

	AUPC1	AUPE1	AUPL1
Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )		89	
pH (inicial)		5,2	
<sup>a</sup> k (dias <sup>-1</sup> )	0,0583	0,0217	0,0215
<sup>a</sup> R <sup>2</sup>	0,94	0,92	0,87
<sup>b</sup> Tempo de meia vida (dias)	11,89	32	32
Degradação após 13 dias (%)	60	27	23

<sup>a</sup>Dados obtidos através da curva:  $\ln [C]/[C_0]$  versus tempo, coeficiente angular é -k e o coeficiente de correlação é R<sup>2</sup>; <sup>b</sup>Determinado através da equação: ( $t_{1/2} = \ln 2/k$ ); **AUPC1** e **AUPE1**: Solução aquosa de PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AUPL1**: Solução aquosa de PM formulado acondicionada com papel alumínio no laboratório; “1”:experimento 1.



**Figura 13:** Degradação do paration metílico em soluções aquosas acondicionadas em diferentes condições

(**AUPC1 e AUPE1:** Solução aquosa de PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AUPL1:** Solução aquosa de PM formulado acondicionadas com papel alumínio no laboratório; “1”:experimento 1)

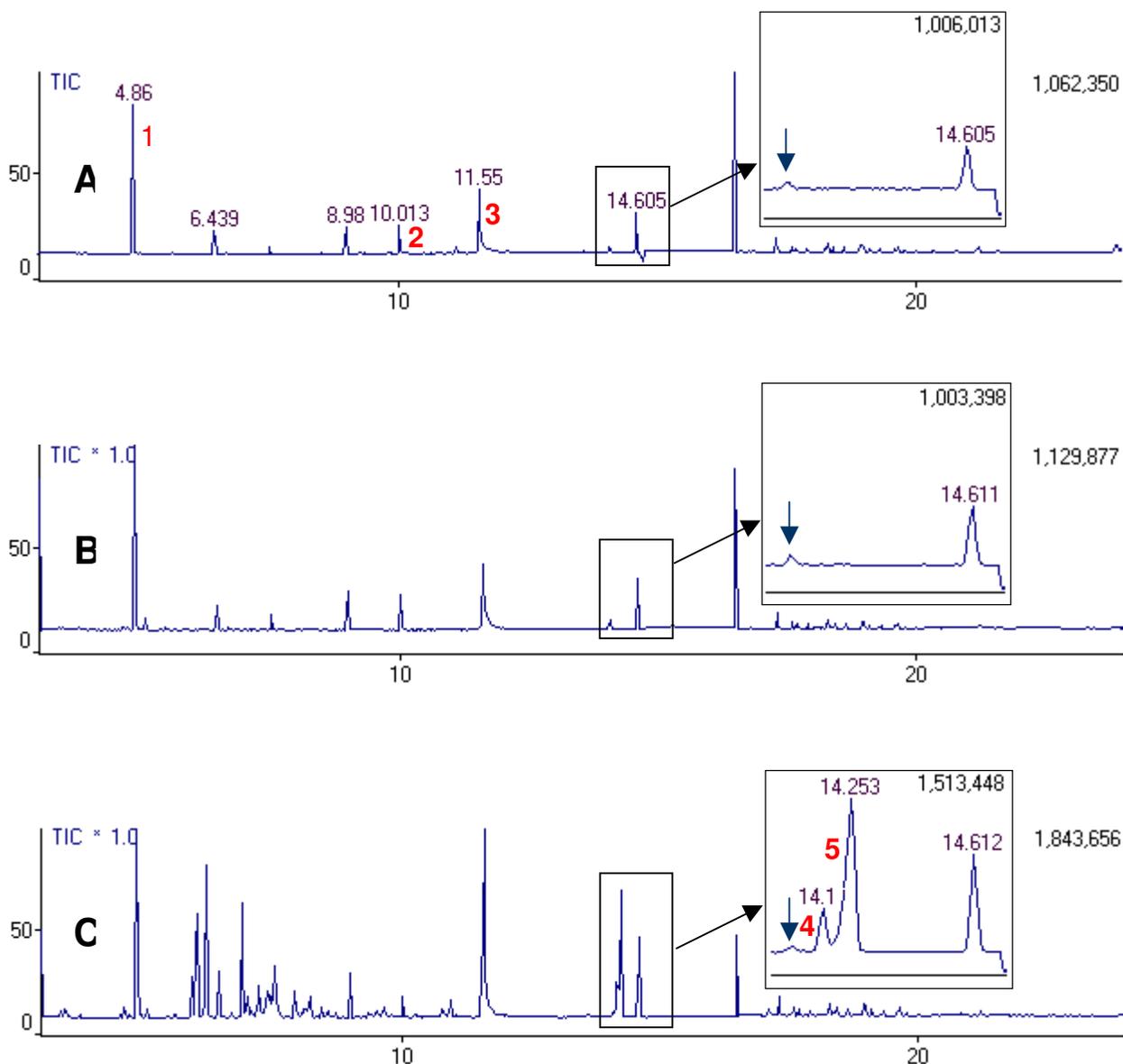
No caso dos frascos expostos diretamente à radiação solar (AUPC1), nos quais a velocidade de degradação do paration metílico é mais rápida (tabela 15), além do processo de hidrólise, os processos de fotólise (direta e indireta) também podem estar ocorrendo. A degradação do pesticida ocasionada por fotólise indireta nessas soluções não foi inicialmente descartada devido à possibilidade de substâncias presentes na formulação, as quais não foram possíveis de serem identificadas, absorverem radiação e encadear o processo de fotólise sensibilizada. Porém, analisando a figura 12 (página 59), verifica-se que na faixa do UV, onde a radiação eletromagnética proveniente do sol chega à superfície da terra, não há grandes variações entre o espectro de absorção da solução aquosa de paration metílico preparada a partir da formulação e do composto padrão, ambas com a mesma concentração do princípio ativo ( $31 \text{ mg L}^{-1}$ ). Indicando assim, que muito provavelmente não existem substâncias na formulação que absorvam de maneira eficaz nessa região do espectro, diminuindo a probabilidade da fotólise indireta estar acontecendo nesse meio.

Dessa maneira, a velocidade de degradação mais acentuada para as amostras expostas diretamente à radiação solar ( $t_{1/2} = 11,89$  dias), com relação às envolvidas com papel alumínio ( $t_{1/2} \approx 32$  dias), muito provavelmente ocorreu devido aos processos de fotólise direta e de hidrólise estarem ocorrendo ao mesmo tempo no meio. Como já mencionado, nenhum fóton com comprimento de onda inferior a 280 nm chega à superfície terrestre (INPE, 2006), desse modo, pode-se considerar que a fotólise direta do composto está ocorrendo devido à interação dos fótons provenientes do sol com a sua transição eletrônica menos energética ( $n \rightarrow \pi^*$ ). A fotólise direta de pesticidas organofosforados devido à absorção de radiação eletromagnética com energia similar à sua transição eletrônica de mais baixa energia já foi relatada na literatura. Zamy et al. (2004) realizaram estudos cinéticos com soluções aquosas (composto padrão) de quatro pesticidas organofosforados utilizando como fonte luminosa uma lâmpada fluorescente policromática que emitia radiação eletromagnética com comprimento de onda superior a 285 nm. Nessas condições havia apenas uma pequena sobreposição entre o espectro de emissão da lâmpada e a banda de transição de menor energia dos compostos em estudo (isofenfós, profenfós, dissulfoton, isazofós), e mesmo nessas condições os compostos sofreram degradação via fotólise direta, sendo superior para o composto com a banda de transição de menor energia mais sobreposta com o espectro de emissão da lâmpada (isofenfós).

### 2.3.2 Produtos de degradação

A elevada concentração utilizada no presente experimento ( $89 \text{ mg L}^{-1}$ ) em relação aos demais ( $\approx 200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) teve como principal objetivo avaliar a degradação do paration metílico analisando de maneira detalhada os possíveis produtos de degradação desse composto em meio aquoso. Nestas condições (concentrações elevadas), tornou-se mais fácil a detecção desses produtos e pôde-se ainda utilizar o método de varredura (SCAN) para avaliá-los. Principalmente através da interpretação dos espectros de massas gerados, e ainda através de sua correlação com os espectros presentes no banco de dados da biblioteca do sistema cromatográfico utilizado (NIST107) e os dados presentes na literatura, foi possível apresentar uma proposta para a estrutura dessas moléculas. Uma análise mais detalhada da elucidação estrutural para os compostos descritos nesse item encontra-se no capítulo 3.

Analisando a figura 14A observa-se que, mesmo para o extrato de amostras iniciais, o número de compostos detectados é elevado. Sugere-se que isto provavelmente ocorreu devido à utilização da formulação ao invés do composto padrão, que possui elevado grau de pureza e é o mais utilizado em trabalhos que avaliam a degradação dos pesticidas em meio aquoso (Lartiges e Garriges, 1995; Noblet *et al.*, 1996; Castillo *et al.*, 1997; Farran *et al.*, 1998).



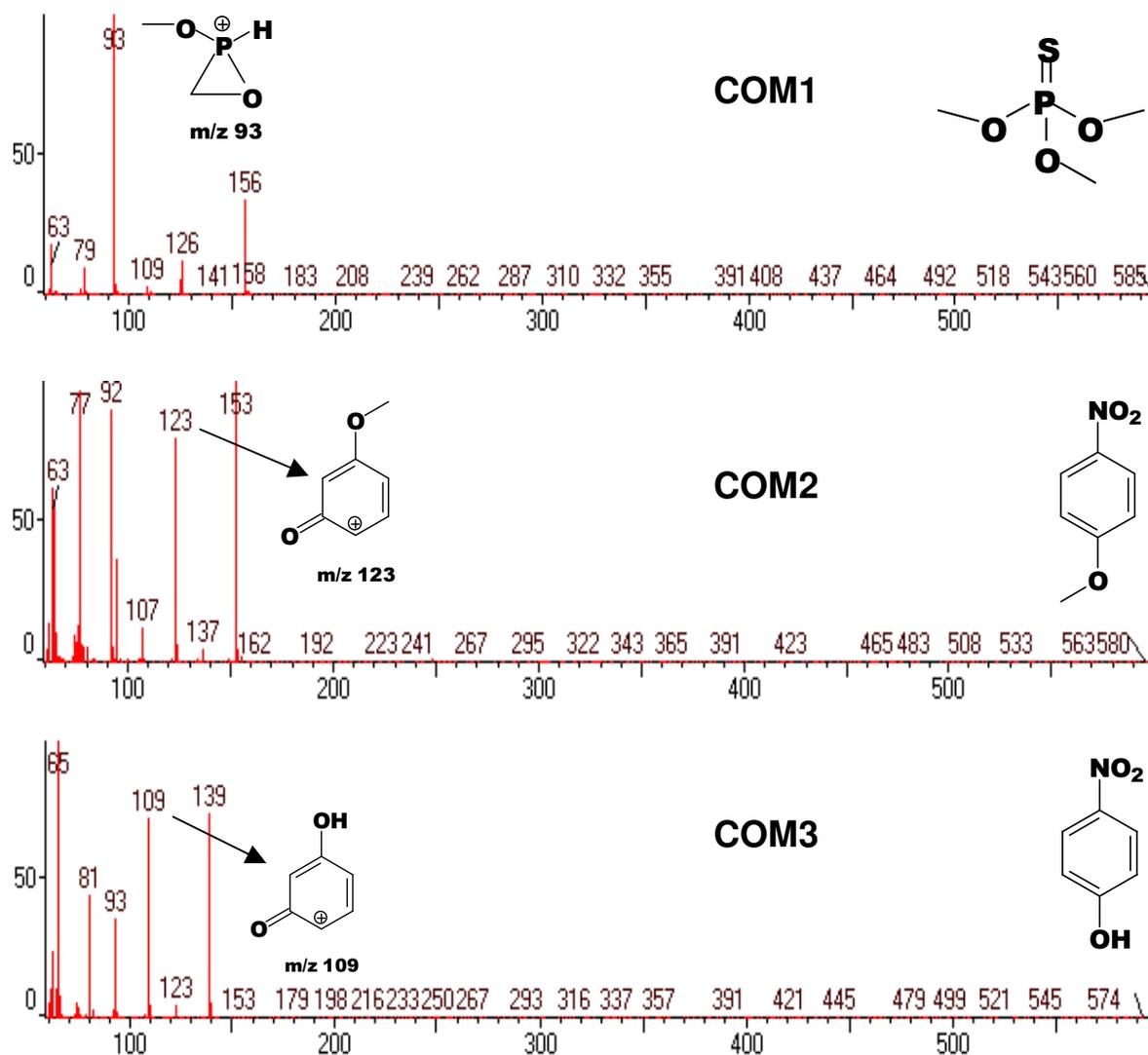
**Figura 14:** Cromatogramas obtidos, no experimento 1, após injeção de 1  $\mu\text{L}$  do extrato concentrado para a amostra inicial (A) e expostas à radiação solar com (B) e sem (C) papel alumínio após 2 dias de exposição. 1: tiofosfato de trimetila; 2: 1-metoxi-4-nitrobenzeno; 3: *p*-nitrofenol; 4: tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila; 5: paraoxon metílico.

Na figura 15 (página 66) são mostrados os espectros de massas obtidos para os compostos 1 (COM1), 2 (COM2) e 3 (COM3) do cromatograma da figura 14, com suas prováveis estruturas e uma fragmentação característica. Observando as

moléculas obtidas, verifica-se que muito provavelmente esses três compostos já presentes na formulação são oriundos do processo de síntese do paration metílico, seja como reagentes ou ainda como subprodutos desse processo. A presença de compostos diferentes do princípio ativo na formulação é um fator preocupante, visto que a utilização desse agrotóxico nas lavouras não gera de maneira direta apenas o paration metílico como resíduo. Além desse composto, vários outros estão sendo despejados no meio ambiente, contrariando alguns mandamentos da química verde (Lenardão *et al.* 2003). Vale ressaltar ainda que, com essa observação, surge a hipótese de que processos que ocorrem em ambientes naturais podem não estar sendo avaliados quando apenas compostos puros (compostos padrão) são utilizados nos testes de degradação, visto que uma composição muito mais complexa está sendo lançada nestes locais.

O composto *p*-nitrofenol, o qual foi encontrado na formulação inicial, é extensamente citado como produto de hidrólise do paration metílico, tanto em trabalhos que avaliam a degradação somente via esse processo (Farran *et al.*, 1998; Noblet *et al.*, 1996) ou ainda em trabalhos que realizam o estudo da degradação utilizando luz solar (Castillo *et al.*, 1997). Existe a possibilidade dele já ser um produto de degradação do princípio ativo presente no interior da formulação, ou ainda ter sido gerado durante o pequeno intervalo de tempo entre o preparo das soluções e a realização do processo de extração no tempo inicial ( $\approx$  2 horas). Porém acredita-se que seja pouco provável que a totalidade desse composto detectado no tempo inicial provenha desses processos, muito provavelmente eles geram apenas uma pequena quantidade. Vale ressaltar que não foi objetivo do trabalho identificar todos os possíveis compostos presentes na formulação utilizada, e sim verificar variações nas concentrações desses e de novos produtos gerados ao longo dos dias de exposição relacionando assim ao processo de degradação do paration metílico. E ainda avaliar se existem diferenças nesses processos quando acondicionados em diferentes meios. Analisando a figura 14, com esse enfoque, verifica-se inicialmente que não há grandes diferenças entre o cromatograma obtido para a amostra no tempo inicial (figura 14A) e para as amostras após dois dias de exposição à radiação solar com papel alumínio (figura 14B). Observa-se apenas uma aparente diminuição no pico do composto 3 (*p*-nitrofenol) do cromatograma A para o B (confirmada pela figura 18; página 70). Uma grande diferença porém, é observada quando compara-se os dois cromatogramas citados acima (figuras 14 A e B) com o obtido para a amostra

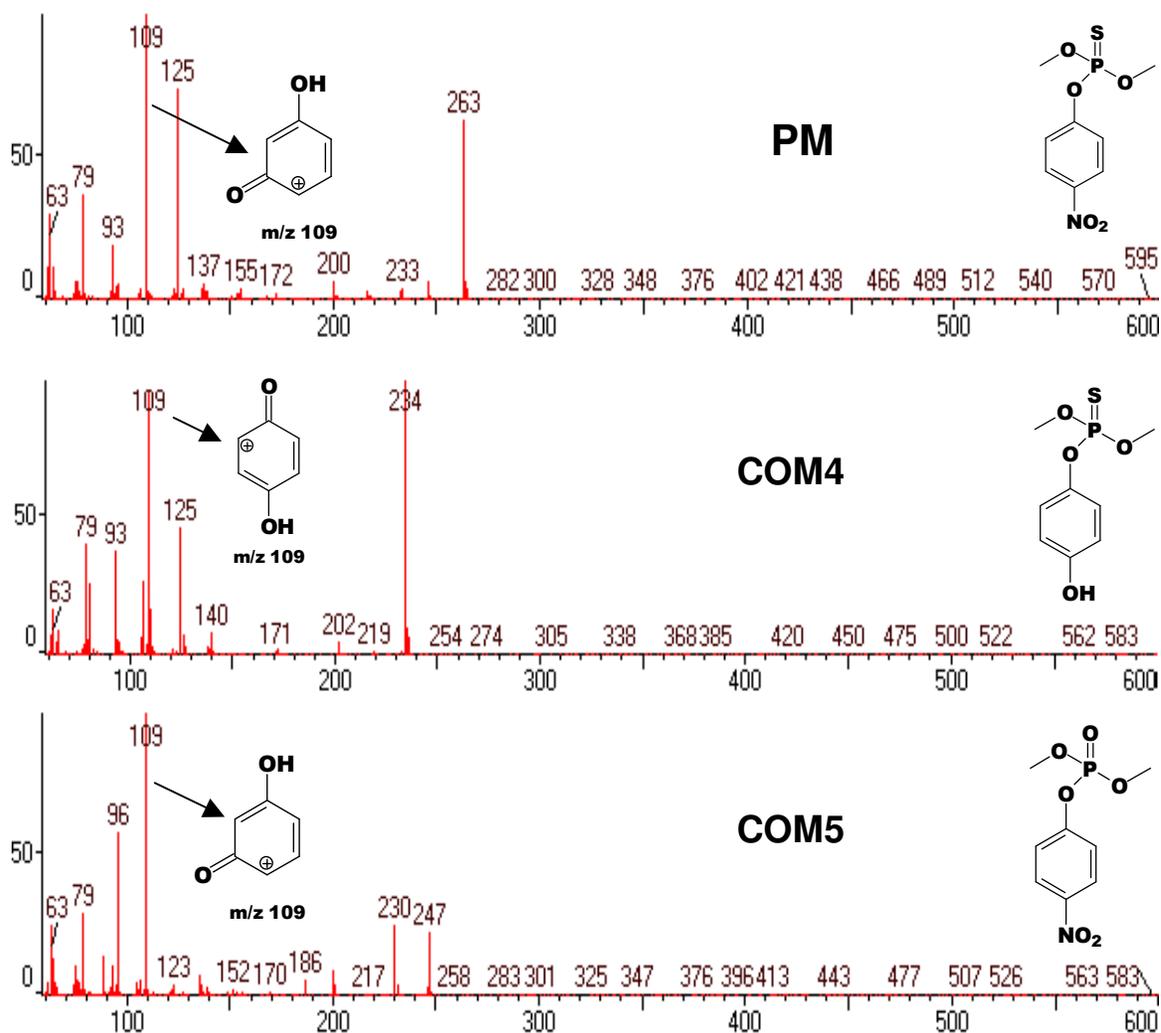
exposta diretamente à radiação solar após dois dias de exposição (figura 14C). Há um aumento significativo nos picos de alguns compostos (*p*-nitrofenol, por exemplo) e verifica-se ainda a detecção de novas moléculas, por exemplo, os compostos 4 e 5, evidenciando assim, a dependência da formação desses dois compostos com a presença da radiação solar.



**Figura 15:** Espectros de massa obtidos para o composto 1 (tiofosfato de trimetila), 2 (1-metoxi-4-nitrobenzeno) e 3 (*p*-nitrofenol), com suas respectivas estruturas e alguns fragmentos característicos.

Na figura 16, são mostrados os espectros de massas obtidos para o paration metílico padrão (PM) e para os compostos 4 (COM4) e 5 (COM5), com suas prováveis estruturas e uma fragmentação característica. Analisando a figura 16, verifica-se a similaridade entre os espectros de massa do PM e do composto 4, indicando, como foi proposto, que houve apenas pequenas alterações na estrutura do pesticida em estudo para a formação dessa nova molécula. Observa-se ainda

que o composto 4 possui massa par, ou seja, muito provavelmente não possui o átomo de nitrogênio, dados que estão de acordo com a estrutura proposta.

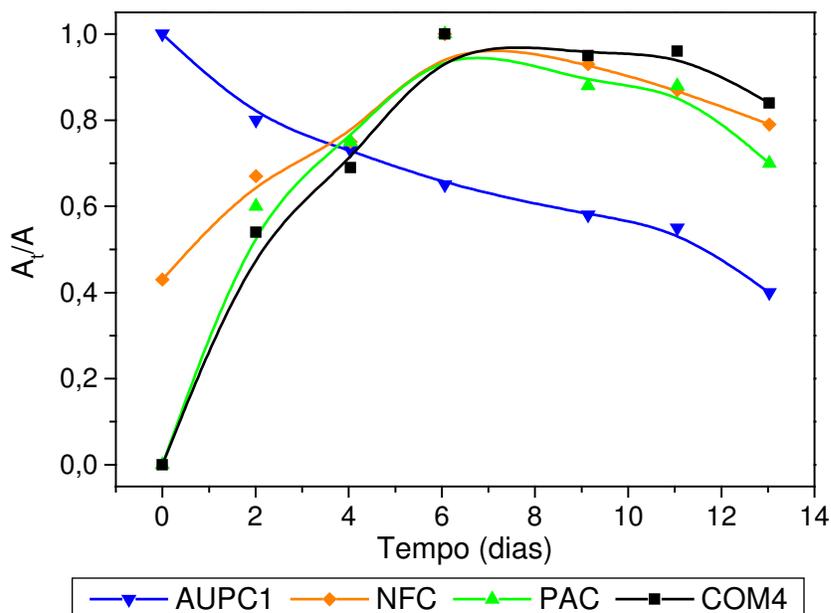


**Figura 16:** Espectros de massa obtidos para o paration metílico padrão (PM), e para os compostos 4 (tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila) e 5 (paraoxon metílico), com suas respectivas estruturas e alguns fragmentos característicos.

O paraoxon metílico, assim como o *p*-nitrofenol, é um produto de degradação do pesticida em estudo já reportado na literatura. Entretanto, esse composto é citado quando os estudos de degradação são realizados na presença de uma fonte de radiação, por exemplo, a luz solar (Castillo *et al.*, 1997). A conversão oxidativa da ligação P=S em P=O, nos compostos organofosforados é extensamente discutida na literatura (Mansour *et al.*, 1997; Caldas *et al.*, 2000; Patrick, 2001; Burrows *et al.*, 2002; Pehkonen e Zhang, 2002). Considerando-se apenas a degradação abiótica, a presença de radiação eletromagnética parece ser decisiva para que haja a realização dessa conversão na estrutura do pesticida em meio aquoso. Fatores

bióticos também podem levar a essa conversão oxidativa. De maneira geral, verifica-se que a formação dessa nova ligação (P=O) nos pesticidas organofosforados é um fator decisivo para o aumento da toxicidade desses produtos, assunto que será mais bem abordado adiante. Em relação ao composto 4, inicialmente sua formação não era esperada, visto que não é um produto de degradação do paration metílico comumente reportado na literatura. Vale ressaltar que, por não possuir um nome usual, essa molécula continuará sendo denominada de composto 4 no decorrer do texto.

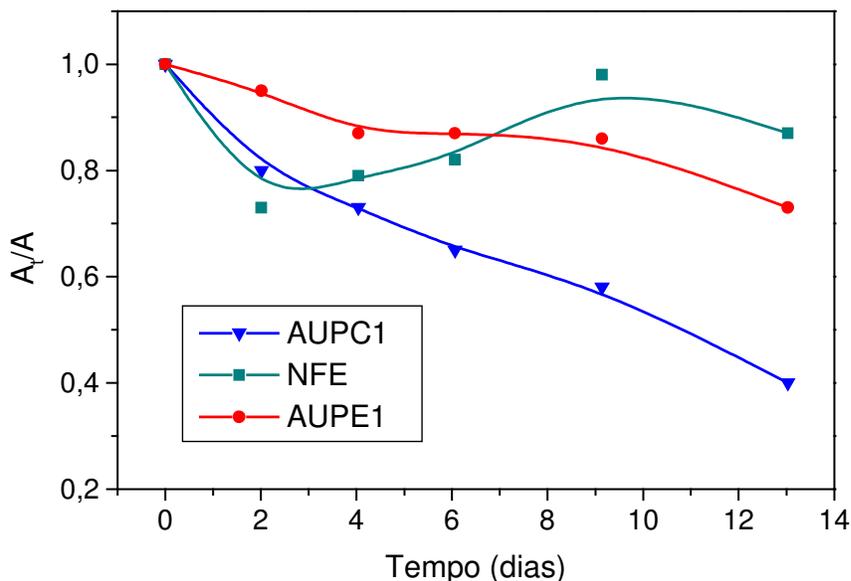
Como ilustrado na figura 14 (página 64), o paraoxon metílico, como era esperado, e ainda o composto 4 foram detectados apenas nas amostras expostas diretamente à radiação solar. Na figura 17, relaciona-se a degradação do paration metílico nessas amostras (AUPC1) com a formação e degradação de alguns de seus produtos de decomposição detectados no presente experimento: *p*-nitrofenol (NFC), composto 4 (COM4) e o paraoxon metílico (PAC). Analisando essa figura, observa-se que do tempo inicial até aproximadamente o sexto dia de exposição ao sol há um aumento na concentração dos produtos de degradação do paration metílico nessas amostras, seguido de um posterior processo de decomposição dos mesmos. Até o décimo terceiro dia de análise (último dia do experimento) não se observa uma degradação significativa desses compostos (produtos de degradação). Vale lembrar que nesse experimento foi utilizada uma concentração do pesticida diferente das usualmente encontradas em ambientes aquáticos naturais (Kammerbauer e Moncada, 1998). Desse modo, resultados distintos podem ser encontrados quando o estudo de degradação é realizado em condições mais próximas à realidade, assunto que será abordado no capítulo 4.



**Figura 17:** Comparação da degradação do paration metílico, em solução aquosa, com a formação e posterior degradação de alguns de seus produtos de degradação para as amostras expostas diretamente à radiação solar

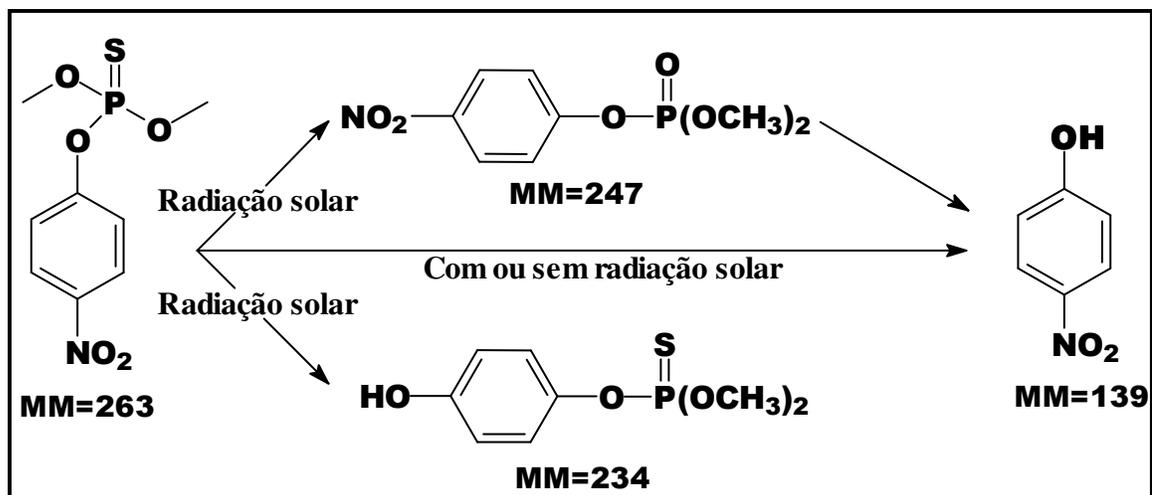
( $A_t/A$  = Área obtida no tempo  $t$  dividida pela maior área obtida para aquela substância ao longo das análises; **AUPC1**: Solução aquosa de PM formulado exposta diretamente à radiação solar; **NFC**, **PAC** e **COM4** : Respectivamente,  $p$ -nitrofenol, paraoxon metílico e tiofosfato de dimetila e  $p$ -hidroxifenila, produtos de degradação detectados nas amostras expostas diretamente a radiação solar)

Com relação à análise dos produtos de degradação nas amostras expostas à radiação solar envolvidas com papel alumínio ao longo dos dias de exposição, verifica-se na figura 18 que inicialmente há a degradação do  $p$ -nitrofenol (NFE), para posteriormente haver um aumento na sua concentração seguido de um novo declínio. Esse comportamento diferente do observado para as amostras expostas diretamente à radiação solar (AUPC1), muito provavelmente foi obtido devido à lenta degradação do paration metílico nessas amostras (AUPE1) quando comparado com as amostras expostas diretamente à radiação solar (figura 18). Dessa maneira, inicialmente ambos os compostos, paration metílico e o  $p$ -nitrofenol, exibem um processo de degradação, em seguida ocorre a formação do  $p$ -nitrofenol proveniente da degradação do paration metílico e verifica-se um aumento na sua concentração, porém posteriormente ao nono dia de exposição, esta começa a cair novamente. Vale ressaltar, como já mencionado acima, que nas amostras expostas ao sol com papel alumínio não foram detectados o composto 4 e o paraoxon metílico.



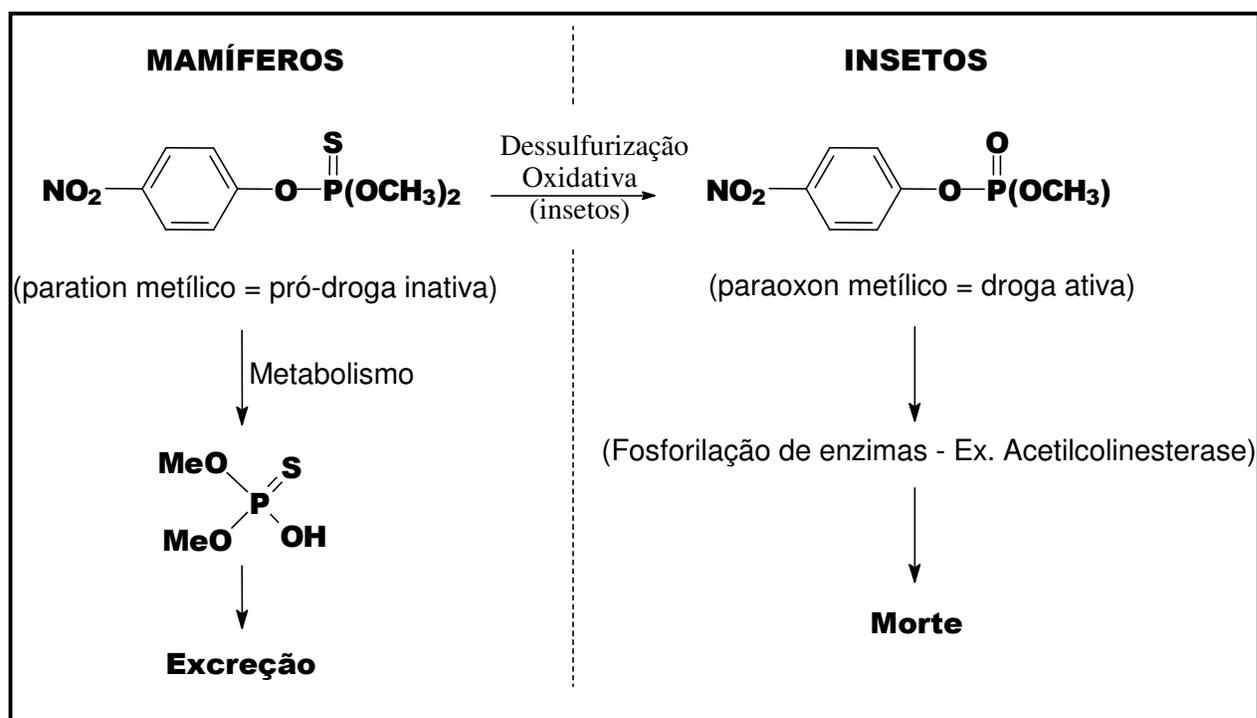
**Figura 18:** Comparação da degradação do paration metílico (Claro e Escuro) com a formação e posterior degradação do *p*-nitrofenol nas amostras expostas ao sol com papel alumínio ( $A_t/A$  = Área obtida no tempo  $t$  dividida pela maior área obtida para aquela substância ao longo das análises; **AUPC1 e AUPE1:** Solução aquosa de PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente. **NFE:** *p*-nitrofenol detectado nas amostras expostas ao sol com papel alumínio.)

Correlacionando os dados discutidos acima, pôde-se propor um caminho inicial para a degradação do paration metílico em meio aquoso considerando alguns fatores, tais como a presença e ausência de radiação solar (figura 19).



**Figura 19:** Proposta para a degradação inicial do paration metílico formulado em meio aquoso, considerando apenas os compostos detectados

Considerando-se que o paration etílico e metílico atuam de maneira similar nos metabolismos descritos na figura 20, a fácil conversão do paration metílico em paraoxon metílico devido à presença de radiação solar, observada nos dados discutidos anteriormente, muito provavelmente é um fator preocupante para a saúde pública. Analisando a figura 20, verifica-se que o paration metílico atua como uma pró-droga, precisando ser convertido em seu análogo paraoxon para se tornar uma droga ativa. No caso dos insetos, o metabolismo realiza essa transformação e como descrito na figura, leva-os à morte. Nos mamíferos, essa dessulfurização na estrutura do paration metílico não é observada e o metabolismo gera produtos que são inativos e facilmente excretados. Analisando esses dados, verifica-se que o contato direto dos mamíferos com o composto oxigenado (paraoxon metílico), ao invés do composto sulfurado (paration metílico), muito provavelmente pode levar a ações mais graves ao seu organismo, visto que o mesmo entra em contato com a droga ativa do pesticida. Esse composto muito provavelmente irá promover a fosforilação de algumas enzimas de maneira irreversível, entre elas a acetilcolinesterase. Essa reação irá levar à inibição dessa enzima, gerando conseqüentemente um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas, desencadeando uma série de efeitos parassimpaticomiméticos, podendo levar o organismo à morte. (Brasil, 1998; Caldas *et al.*, 2000; Patrick, 2001).



**Figura 20:** Metabolismo proposto do paration metílico em mamíferos e insetos baseado no mecanismo apresentado por Patrick (2001) para o paration etílico

## 2.4 Experimento 2

Esse experimento foi realizado entre os dias 16 e 29 do mês de junho do ano de 2005. Alguns resultados relacionados às condições climáticas avaliadas ao longo do experimento encontram-se na tabela 16.

**Tabela 16:** Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias que foram realizados o experimento 2

Período	Média da temperatura máxima e mínima (°C)		Radiação (W m <sup>-2</sup> )	Precipitação (mm)
	Interna	Externa		
16/06/05 (16:00)				
a	20,2 (±1,5)	19,6 (±1,3)	154,93	32,5
29/06/05 (16:36)	24,6 (±2,5)	37,0 (±7,1)		

### 2.4.1 Cinética de degradação

Nesse experimento foram utilizadas soluções aquosas de paration metílico com e sem AHS. Desse modo a complexidade do estudo de degradação foi elevada. Além dos processos de hidrólise e fotólise direta observados no experimento 1, outros processos, tais como: fotólise indireta, reações de oxidação catalisadas pelos AHS e ainda processos de biodegradação devido à presença da matéria orgânica dissolvida também são esperados nesses meios (Perdue e Wolfe, 1982; Wolfe *et. al.*, 1990). Vale ressaltar que a partir desse experimento todos os tubos foram expostos ao sol (imersos em água) e a concentração inicial do pesticida nas soluções foi de aproximadamente 200 µg L<sup>-1</sup>, visando trabalhar com concentrações mais próximas das encontradas no meio ambiente (Castillo *et. al.* 1997; Kammerbauer e Moncada, 1998).

Para as amostras em solução aquosa sem a presença de AHS, observou-se o mesmo comportamento obtido no experimento 1. Analisando a tabela 17, verifica-se que a degradação do paration metílico nas amostras expostas diretamente à radiação solar (AUPC2) foi superior à observada nas amostras expostas ao sol envolvidas com papel alumínio (AUPE2). Como mencionado anteriormente, esse fato é observado porque a degradação no primeiro caso ocorre através dos processos de hidrólise e fotólise direta enquanto que no segundo caso apenas o processo de hidrólise atua na decomposição do composto. Ainda com relação à tabela 17, observa-se um acréscimo no tempo de meia vida, ou seja, uma diminuição na taxa de degradação, quando comparam-se amostras similares do experimento 1 com o experimento 2. Por exemplo, no caso das amostras expostas

diretamente à radiação solar, o tempo de meia vida aumentou de 11,89 dias (AUPC1) para 16 dias (AUPC2), um acréscimo de aproximadamente 25 % e para as amostras expostas ao sol envolvidas com papel alumínio a variação é de 32 dias (AUPE1) para 36 dias (AUPE2), ou seja, um acréscimo de aproximadamente 11%. Relacionando essas observações com as diferenças verificadas no clima ao longo do experimento 1 e experimento 2 observa-se que houve uma diminuição de aproximadamente 32 % na intensidade média de radiação ( $227,69 \rightarrow 154,93 \text{ W m}^{-2}$ ) e apenas aproximadamente 1,7 % ( $298 \text{ K} \rightarrow 293 \text{ K}$ ) e 2,3 % ( $305 \text{ K} \rightarrow 298 \text{ K}$ ) na média da temperatura mínima e máxima, respectivamente. Diante destes dados pode-se, muito cuidadosamente inferir, que houve uma diminuição na taxa de degradação via fotólise direta do composto em solução aquosa do experimento 1 para o experimento 2, o que conseqüentemente levou a um acréscimo na importância da degradação via hidrólise. Essa verificação mostra que é difícil dizer quais dos dois processos seria mais importante na degradação do paration metílico em meio aquoso e muito provavelmente a resposta está nas condições climáticas nas quais são realizados os experimentos.

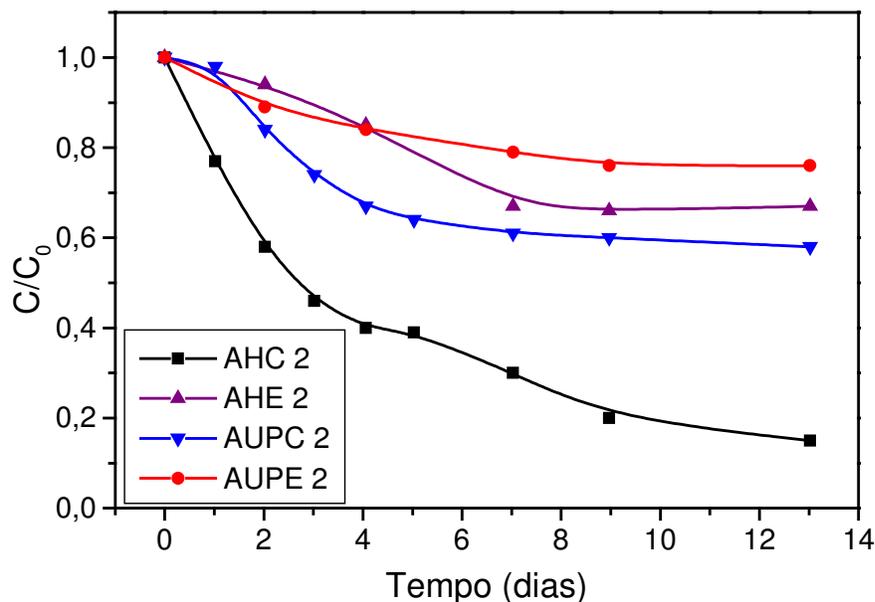
**Tabela 17:** Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 1 e 2, considerando-se reações de primeira ordem

	AHC2	AHE2	AUPC2	AUPE2	AUPC1	AUPE1
Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	207		207		$8,9 \times 10^7$	
pH (inicial)	6,95		6,97		5,92	
<sup>a</sup> k (dias <sup>-1</sup> )	0,1417	0,0365	0,0439	0,0194	0,0583	0,0217
<sup>a</sup> R <sup>2</sup>	0,95	0,84	0,76	0,79	0,94	0,92
<sup>b</sup> Tempo de meia vida (dias)	4,89	19	16	36	11,89	32
Degradação após 13 dias (%)	85	33	42	24	60	27

<sup>a</sup>Dados obtidos através da curva:  $\ln [C]/[C_0]$  versus tempo, coeficiente angular é -k e o coeficiente de correlação é R<sup>2</sup>; <sup>b</sup>Determinado através da equação: ( $t_{1/2} = \ln 2/k$ ). **AHC2 e AHE2:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AUPC2, AUPC1 e AUPE2, AUPE1:** Solução aquosa de PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; “1”:experimento 1 e “2”: experimento 2

Com relação às amostras em solução aquosa contendo AHS, analisando a figura 21 e a tabela 17, observa-se que a cinética de degradação do paration metílico novamente é mais rápida para as amostras expostas diretamente à radiação solar (AHC2) quando comparada às amostras envolvidas com papel alumínio (AHE2). No segundo caso, a degradação do composto ocorre apenas via hidrólise, reações catalisadas pelos AHS na ausência de luz e ainda processos de

biodegradação. Os dois últimos processos mencionados, muito provavelmente, diferenciam a degradação do pesticida dessas amostras (AHE2) para as que são realizadas em água ultra-pura (AUPE2), como verificado na tabela 17 e figura 21.

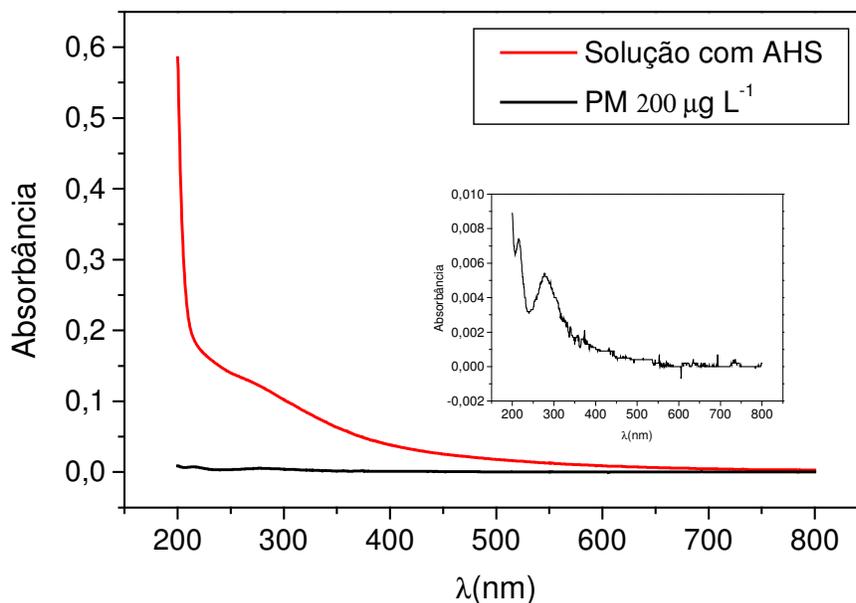


**Figura 21:** Degradação do paration metílico em soluções aquosas com e sem AHS, acondicionadas em diferentes condições.

(**AHC2 e AHE2:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AUPC2 e AUPE2:** Solução aquosa de PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; “**2**”: experimento 2)

No caso das amostras com AHS expostas diretamente à radiação solar, além dos processos citados acima, houve ainda o que se denomina de fotólise indireta. A interação dessas substâncias com a radiação pode ter gerado no meio algumas espécies reativas, tais como: oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) (Haag *et al.*, 1984), radicais peróxido ( $RO_2\cdot$ ) (EPA, 2002), radicais hidroxila ( $HO\cdot$ ) (Garbin *et al.*, 2003), substâncias húmicas no estado tripleto (Zepp *et al.*, 1985), íon superóxido ( $\cdot O_2^-$ ), entre outras (EPA, 2002), as quais podem degradar rapidamente o composto no meio. Verificando a figura 22, pode-se observar que muito provavelmente a fotólise direta do paration metílico não aconteceu nessas amostras, visto que os AHS em solução absorvem de maneira significativa a radiação que muito provavelmente o composto utilizaria para promover esse processo. Desse modo, pode-se concluir, observando o baixo tempo de meia vida do paration metílico nessas amostras  $t_{1/2} = 4,89$  dias (tabela 17) em relação às demais  $t_{1/2} = 19, 16$  e  $36$  dias (AHE2,

AUPC2 e AUPE2) que o processo de fotólise indireta mostra-se importante para a degradação desse pesticida em meio aquoso.



**Figura 22:** Espectro eletrônico da solução aquosa com AHS e da solução aquosa (água ultra-pura) de paration metílico formulado ( $\approx 200 \mu\text{g L}^{-1}$ )

Vale ressaltar ainda que, apenas a presença da matéria orgânica dissolvida, representada no experimento 2 pelos AHS, não significa uma alta degradação de um pesticida no meio ambiente. Alguns autores mostram que essas substâncias podem também prolongar o tempo de meia vida desses compostos no meio ambiente, dependendo basicamente de dois motivos:

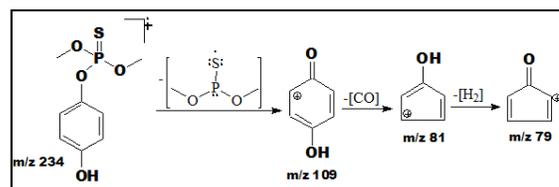
- Adsorção do pesticida à matéria orgânica, o que dificulta a sua degradação nesses ambientes, diminuindo sua biodisponibilidade (Perdue e Wolfe, 1982).
- Devido à intensa absorção de luz dos AHS, principalmente na região do UV, eles podem minimizar, ou até anular a degradação via fotólise direta de um pesticida em meio aquoso. Desse modo, caso o processo de fotólise indireta devido à presença dessas substâncias não seja elevado, ele poderá permanecer por mais tempo no meio, visto que haverá baixa degradação devido à fotólise direta e também via fotólise indireta. Garbin *et al.* (2003) estudaram a influência, de três tipos de AH (água, solo e turfa) em diferentes concentrações (entre  $1$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), na fotólise de três pesticidas (atrazina, iprodione, Imazaquin). Para os dois primeiros

compostos, em algumas faixas de concentração de AH eles tiveram sua fotólise acelerada, já em outras, seu processo de fotólise era retardado. Para o terceiro composto, o qual possui elevada degradação via fotólise direta, em todas as concentrações, o processo de fotólise foi retardado. Isso ocorre, segundo os autores, devido à capacidade dos AH analisados de gerar e suprir radicais hidroxila. Desse modo, para eles degradarem o composto a geração tem que ser maior que o suprimento, o que ocorre em baixas concentrações de AH.

# CAPÍTULO 3

## DISCUSSÃO DETALHADA DA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO

Neste capítulo é realizada uma discussão mais aprofundada dos espectros de massas apresentados no capítulo 2, visando evidenciar as ferramentas utilizadas para a realização da elucidação estrutural dos produtos de degradação do paration metílico e de outros compostos detectados.



Neste capítulo são mais bem discutidas as metodologias usadas para propor as estruturas dos compostos apresentados no capítulo 2. Como mencionado anteriormente, foram utilizadas pesquisas na literatura da área (trabalhos que estudam a degradação de pesticidas em meio aquoso), comparação dos espectros de massas obtidos com o banco de dados da biblioteca presente no sistema cromatográfico utilizado (NIST107) e, principalmente, a interpretação dos espectros. No caso do composto 4 (tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila), em especial, foi realizada uma interpretação detalhada do espectro obtido, visto que sua formação não é comumente descrita na literatura e não foi obtida correlação desse espectro com os espectros existentes na biblioteca utilizada.

### **1 Composto 1 – (tiofosfato de trimetila)**

Como mencionado no capítulo 2, muito provavelmente esse composto pode ser um subproduto do processo de síntese do paration metílico presente na formulação. Sendo assim, uma vez que os trabalhos presentes na literatura dessa área utilizam apenas o composto padrão, com elevado grau de pureza, essa fonte de pesquisa não auxiliou na determinação estrutural desse composto. O índice de correlação dos espectros obtidos para essa molécula ao longo do experimento, com o espectro presente no banco de dados da biblioteca para o tiofosfato de trimetila foi sempre elevado (superior a 94 %), indicando assim, que muito provavelmente o composto 1 possui essa estrutura.

Com relação à interpretação do espectro de massas obtido para esse composto (figura 15 – COM1; página 66), observa-se inicialmente que sua estrutura não possui número ímpar de nitrogênio, visto que a molécula possui massa par (MM=156). Analisando a tabela 18, a qual considera exclusivamente os átomos presentes nas estruturas propostas, verifica-se que apenas os átomos de oxigênio e enxofre possuem isótopos que aumentam de maneira direta (substituição de apenas um átomo) a proporção do fragmento  $[M+2]^+$  em relação ao  $[M]^+$ . Desse modo, muito provavelmente a proporção observada entre eles na tabela 19 (4,65%), superior a 4,40% e inferior a 8,80%, indica a presença de apenas um átomo de S e átomos de O na molécula. Subtraindo a influência do isótopo de massa 33 do enxofre ( $^{33}\text{S}$ ) e do isótopo de massa 17 do oxigênio ( $^{17}\text{O}$ ), considerando que a molécula possui três átomos de oxigênio, na intensidade relativa observada para o

fragmento  $[M+1]^+$  em relação ao  $[M]^+$  chega-se ao valor de 3,28%, o qual indica a presença de três átomos de carbono na estrutura do composto.

**Tabela 18:** Abundância relativa (AR) de isótopos de elementos presentes nas estruturas dos compostos propostos

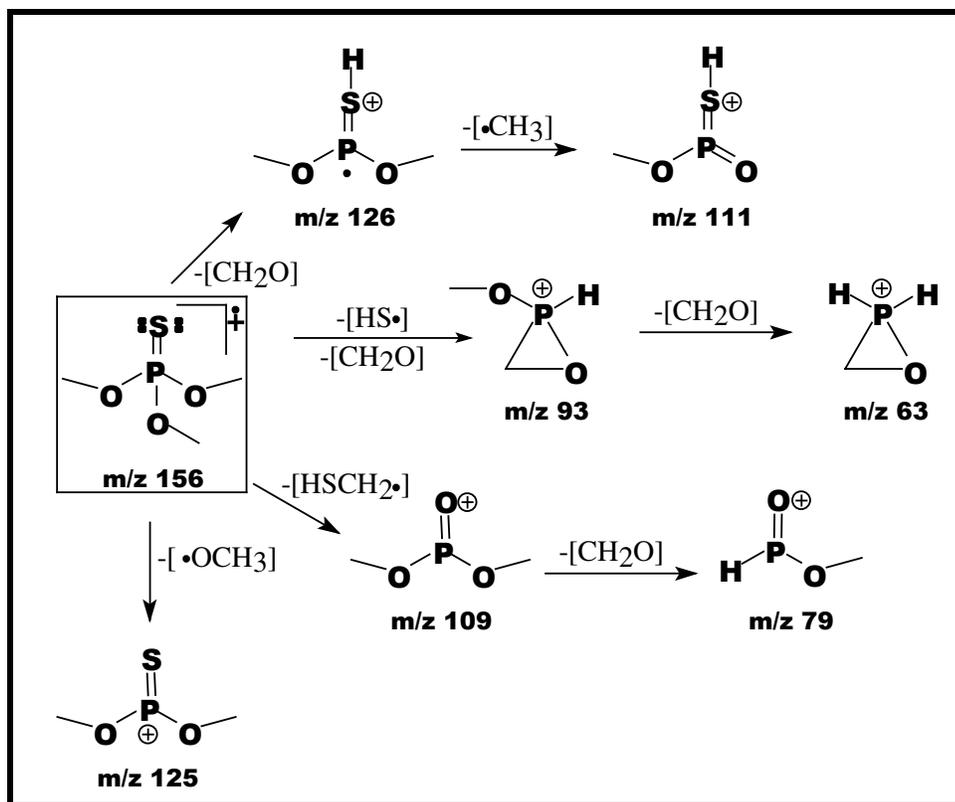
	Isótopo	AR	Isótopo	AR	Isótopo	AR
<b>Carbono</b>	$^{12}\text{C}$	100	$^{13}\text{C}$	1.11	-	-
<b>Hidrogênio</b>	$^1\text{H}$	100	$^2\text{H}$	0.02	-	-
<b>Nitrogênio</b>	$^{14}\text{N}$	100	$^{15}\text{N}$	0.38	-	-
<b>Oxigênio</b>	$^{16}\text{O}$	100	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
<b>Fósforo</b>	$^{31}\text{P}$	100	-	-	-	-
<b>Enxofre</b>	$^{32}\text{S}$	100	$^{33}\text{S}$	0.78	$^{34}\text{S}$	4.40

**Tabela 19:** Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 1 (figura 15 – COM1; página 66)

m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR
<b>62</b>	2.34	<b>80</b>	1.47	<b>125</b>	5.41
<b>63</b>	17.59	<b><sup>b</sup>93</b>	100.00	<b>126</b>	12.49
<b>64</b>	1.53	<b>94</b>	3.47	<b><sup>c</sup>156</b>	33.96 (100%)
<b>77</b>	1.67	<b>109</b>	2.63	<b><sup>d</sup>157</b>	1.42 (4,18%)
<b>79</b>	9.40	<b>111</b>	1.05	<b><sup>e</sup>158</b>	1.58 (4,65%)

<sup>a</sup>Intensidade Relativa (IR) superior a 1,00; <sup>b</sup>Pico base; <sup>c</sup> $[M]^+$ , <sup>d</sup> $[M+1]^+$ , <sup>e</sup> $[M+2]^+$

Correlacionando os dados discutidos acima com a proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 1 (figura 23), pode-se dizer que muito provavelmente o composto 1 realmente é o tiofosfato de trimetila



**Figura 23:** Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o Composto 1 (figura 15 - COM1; página 66)

## 2 Composto 2 – (1-metoxi-4-nitrobenzeno)

Assim como o composto 1, o composto 2 muito provavelmente é proveniente do processo de síntese do pesticida em estudo. O índice de correlação dos espectros obtidos para essa molécula ao longo do experimento, com o espectro presente no banco de dados da biblioteca para o 1-metoxi-4-nitrobenzeno foi sempre elevado (superior a 92 %), indicando assim, que muito provavelmente o composto 2 possui essa estrutura.

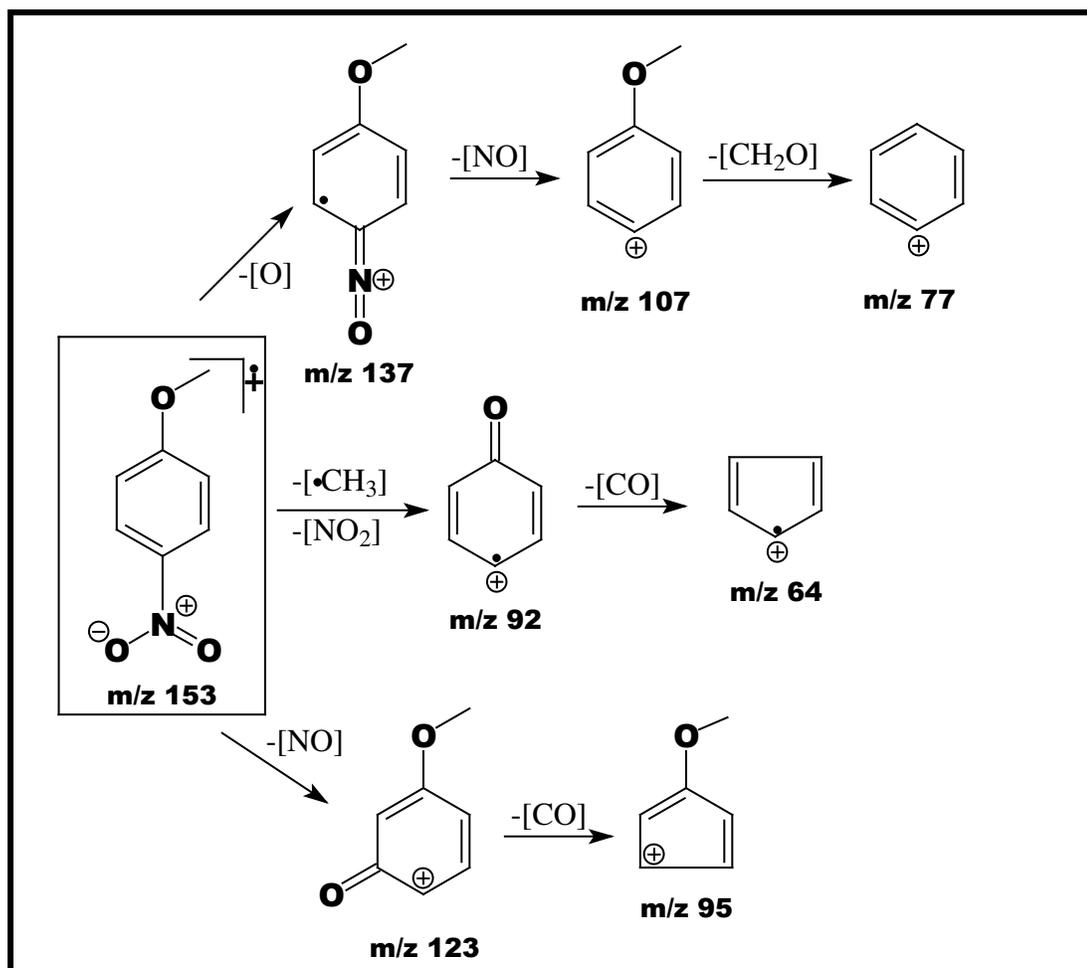
Com relação à interpretação do espectro de massas obtido para esse composto (figura 15 – COM2; página 66), observa-se inicialmente que sua estrutura possui número ímpar de nitrogênio, visto que a molécula possui massa ímpar (MM=153). A intensidade relativa do fragmento  $[M+2]^{+}$  em relação ao  $[M]^{+}$  (tabela 20) não indica a presença de enxofre na molécula.

**Tabela 20:** Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 2 (figura 15 - COM2; página 66)

m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR
61	4.33	75	7.14	95	36.64
62	13.91	76	13.19	107	11.99
63	61.00	77	95.34	123	78.89
64	56.43	78	6.35	124	6.09
65	10.56	79	5.01	137	4.66
66	2.43	80	5.75	<sup>b</sup> 153	100.00
67	2.19	92	88.71	<sup>c</sup> 154	4.73
74	9.70	93	5.13	<sup>d</sup> 155	2.34

<sup>a</sup>Intensidade Relativa (IR) superior a 2,00; <sup>b</sup>Pico base e  $[M]^+$ , <sup>c</sup> $[M+1]^+$ , <sup>d</sup> $[M+2]^+$

Correlacionando os dados discutidos acima com a proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 2 (figura 24), pode-se dizer que muito provavelmente o composto 2 é realmente o 1-metoxi-4-nitrobenzeno.

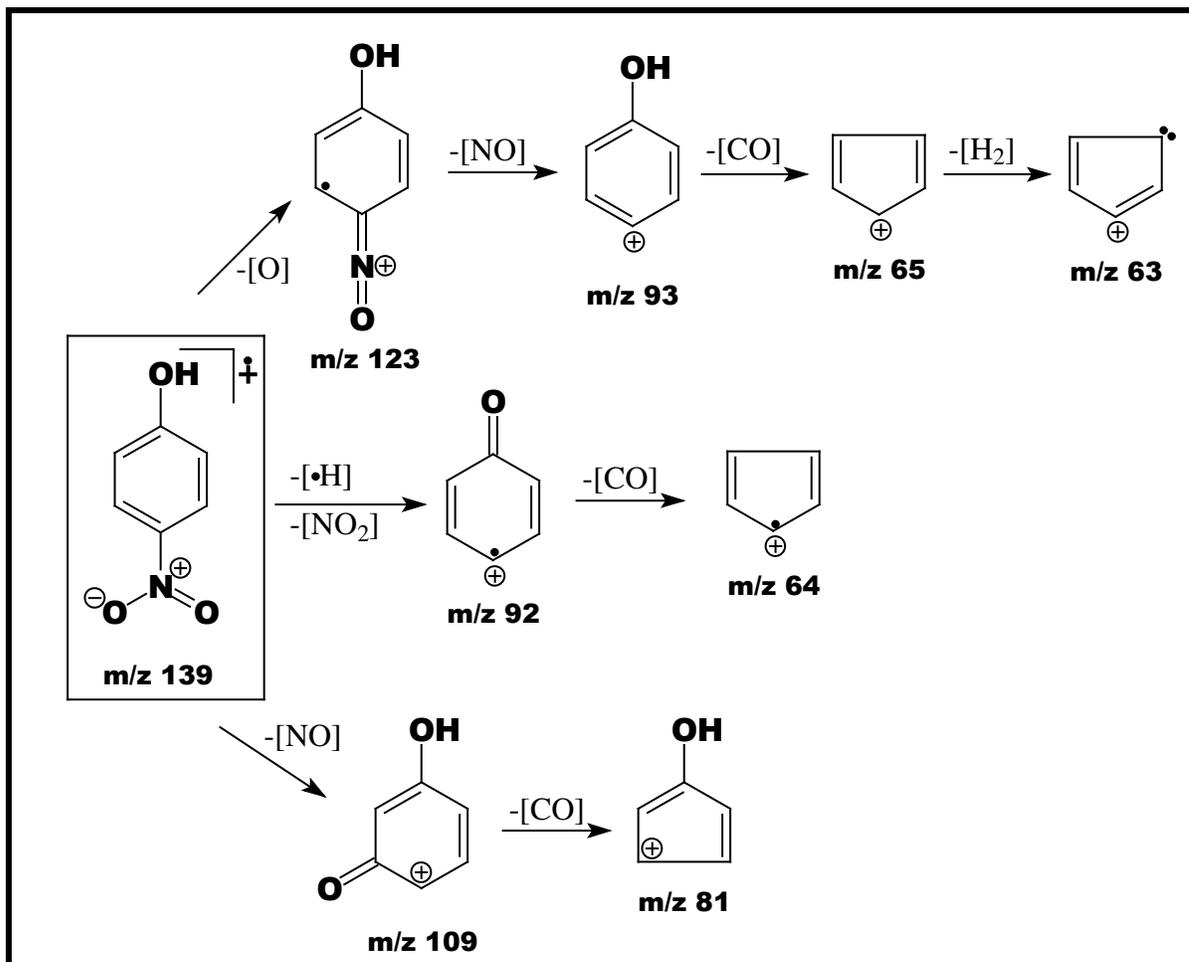


**Figura 24:** Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 2 (figura 15 – COM2; página 66)

### 3 Composto 3 (*p*-nitrofenol)

O composto 3 é um produto de degradação do paration metílico extensamente citado na literatura como foi verificado no capítulo 2. Além disso, o índice de correlação dos espectros obtidos para essa molécula ao longo do experimento com o espectro presente no banco de dados da biblioteca para o *p*-nitrofenol foi sempre elevado (superior a 95 %).

Com relação à interpretação do espectro de massas obtido para esse composto (figura 15 – COM3; página 66), assim como no composto 2, observa-se inicialmente que sua estrutura possui número ímpar de nitrogênio, visto que a molécula possui massa ímpar (MM=139). A intensidade relativa do fragmento  $[M+2]^+$  em relação ao  $[M]^+$  (tabela 21) não indica a presença de enxofre na molécula. Relacionando os fatores mencionados acima com a proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 3 (figura 25) pode-se dizer que muito provavelmente ele é realmente o *p*-nitrofenol.



**Figura 25:** Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 3 (figura 15 – COM3; página 66)

**Tabela 21:** Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 3 (figura 15 – COM3; página 66)

m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR
<b>61</b>	5.48	<b>75</b>	3.58	<b>110</b>	4.21
<b>62</b>	10.70	<b>81</b>	45.37	<b>123</b>	3.98
<b>63</b>	25.83	<b>82</b>	2.82	<sup>c</sup> <b>139</b>	75.16 (100%)
<b>64</b>	10.81	<b>92</b>	3.32	<sup>d</sup> <b>140</b>	5.45 (7,25%)
<sup>b</sup> <b>65</b>	100.00	<b>93</b>	35.43	<sup>e</sup> <b>141</b>	0.78 (1,00%)
<b>66</b>	7.80	<b>94</b>	2.74		
<b>74</b>	5.12	<b>109</b>	73.25		

<sup>a</sup>Intensidade Relativa (IR) superior a 2,00; <sup>b</sup>Pico base, <sup>c</sup>[M]<sup>+</sup>, <sup>d</sup>[M+1]<sup>+</sup>, <sup>e</sup>[M+2]<sup>+</sup>

#### 4 Composto 4 (tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila)

Como mencionado anteriormente, a formação desse composto não é comumente reportada na literatura e não houve correlação do espectro obtido com os espectros presentes na biblioteca. Dessa maneira, a formulação de uma proposta para estrutura desse composto foi basicamente realizada utilizando-se o espectro de massas obtido (figura 16 – COM4; página 67).

A primeira observação realizada visando obter uma estrutura para esse composto foi verificar a similaridade entre algumas regiões do seu espectro com regiões do espectro obtido para o composto padrão do pesticida em estudo (figura 16 - PM; página 67). Essa semelhança muito provavelmente indica que houve pequenas mudanças na estrutura do paration metílico para a formação desse novo composto. Analisando mais detalhadamente esses espectros (figura 16 - PM e COM 4), observa-se, por exemplo, que o fragmento de relação massa/carga igual a 125 ( $m/z=125$ ) está presente em ambos os espectros. Esse fragmento está representado na figura 26 (página 85) e muito provavelmente provem da região da molécula que possui o átomo de fósforo pentavalente ligado ao enxofre entre outros átomos, indício que esta parte da molécula não foi alterada. A permanência do átomo de enxofre na molécula do novo composto é reafirmada analisando-se a intensidade relativa do fragmento [M+2]<sup>+</sup> em relação ao [M]<sup>+</sup> (tabela 22), assim como discutido para o composto 1, essa proporção, entre 4,4% e aproximadamente 8,8%, indica a presença de apenas 1 átomo de enxofre e alguns átomos de oxigênio na molécula.

**Tabela 22:** Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 4 (figura 16 – COM4; página 67)

m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR
<b>62</b>	7.03	<b>94</b>	5.34	<b>127</b>	2.55
<b>63</b>	16.55	<b>95</b>	4.92	<b>138</b>	2.53
<b>64</b>	4.90	<b>106</b>	5.96	<b>139</b>	2.21
<b>65</b>	8.54	<b>107</b>	26.38	<b>140</b>	7.73
<b>78</b>	3.74	<b>108</b>	3.53	<b>202</b>	4.73
<b>79</b>	39.50	<b>109</b>	93.81	<sup>b</sup> <b>234</b>	100.00
<b>80</b>	5.47	<b>110</b>	16.53	<sup>c</sup> <b>235</b>	9.83
<b>81</b>	25.62	<b>111</b>	2.54	<sup>d</sup> <b>236</b>	6.37
<b>82</b>	2.12	<b>125</b>	45.62		
<b>93</b>	36.69	<b>126</b>	7.04		

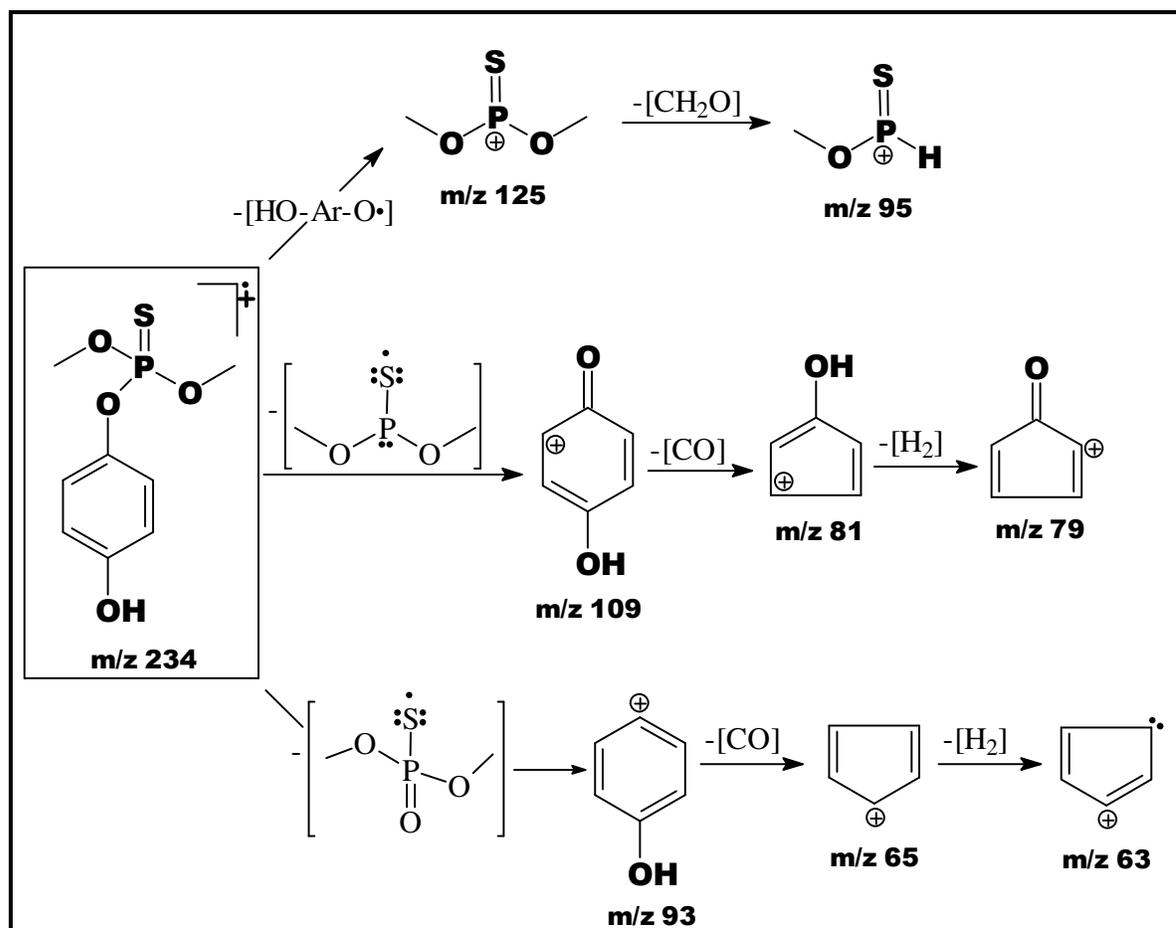
<sup>a</sup>Intensidade Relativa (IR) superior a 2,00; <sup>b</sup>Pico base e  $[M]^+$ , <sup>c</sup> $[M+1]^+$ , <sup>d</sup> $[M+2]^+$

A diferença observada entre a intensidade relativa do fragmento  $[M+2]^+$  em relação ao  $[M]^+$ , do composto 1 (4,65%) para o composto 4 (6,37%) muito provavelmente indica a existência de um maior número de átomos de oxigênio nessa molécula. Sendo assim, subtraindo a influência do isótopo de massa 33 do enxofre (<sup>33</sup>S) e do isótopo de massa 17 do oxigênio (<sup>17</sup>O), considerando a presença de quatro átomos de oxigênio na molécula, na intensidade relativa observada para o fragmento  $[M+1]^+$  em relação ao  $[M]^+$ , chega-se ao valor de 8,86%. Esse resultado indica a presença de oito átomos de carbono na molécula, reforçando a afirmativa de ter havido poucas mudanças na estrutura do paration metílico para formação desse novo composto, e ainda levanta a hipótese de não haver átomos de nitrogênio nessa nova molécula, hipótese que será discutida adiante. Vale ressaltar que com o aumento do número de átomos de carbono do composto 1 para o composto 4, começa a haver uma maior influência desses átomos no acréscimo da intensidade relativa do fragmento  $[M+2]^+$  em relação ao  $[M]^+$ , visto que, aumenta-se a probabilidade de haver dois átomos de <sup>13</sup>C na molécula. Desse modo a diferença verificada de 4,65% para 6,37%, mencionada acima, não ocorre somente devido a presença de mais átomos de oxigênio no composto 4 em relação ao composto 1.

Com base na discussão acima, verifica-se que muito provavelmente a mudança na estrutura do paration metílico ocorreu no grupo nitro ligado ao anel aromático, visto que o restante da molécula parece não ter se alterado. Essa hipótese que já foi levantada é facilmente confirmada observando-se o fragmento do íon molecular do composto 4 ( $[M]^+ = 234$ ), o qual é um número par. Corroborando

essa análise, não são observados no espectro de massas obtido para o composto 4 os fragmentos referentes a  $[M-30]^+$ ,  $[M-46]^+$ ,  $[M-16]^{++}$  e  $[M-17]^+$ , os quais indicam a saída, respectivamente, de NO, NO<sub>2</sub>, O e OH, e podem indicar a presença do grupo nitro ligado ao anel aromático (figuras 24, 25 e 27; páginas 81, 82 e 87, respectivamente).

Sendo assim, correlacionando os dados discutidos acima com a proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 4 (figura 26), chega-se a um composto de fórmula molecular igual a C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>PS (MM=234) e, muito provavelmente, fórmula estrutural igual à descrita na figura abaixo.



**Figura 26:**Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 4 (figura 16 – COM4; página 67)

## 5 Composto 5 (paraoxon metílico)

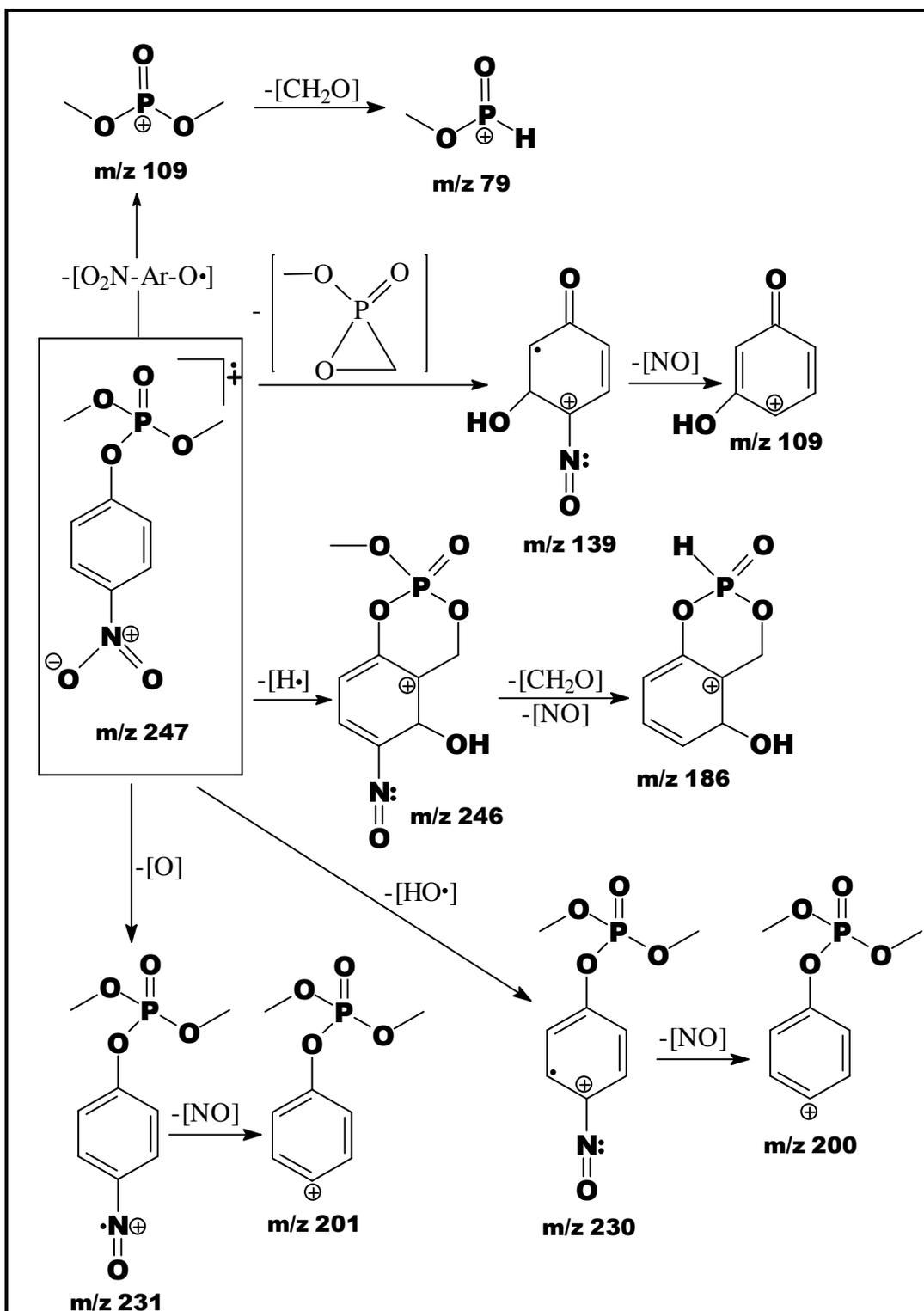
Assim como o *p*-nitrofenol, o composto 5 também é um produto de degradação do paration metílico extensamente citado na literatura como mencionado no capítulo 2. O índice de correlação dos espectros obtidos para esse composto ao longo do experimento com o espectro presente no banco de dados da biblioteca para o paraoxon metílico foi sempre elevado (superior a 95 %).

Com relação à interpretação do espectro de massas obtido para esse composto (figura 16 – COM5; página 67), assim como no composto 2 e 3, observa-se inicialmente que sua estrutura possui número ímpar de nitrogênio, visto que a molécula possui massa ímpar (MM=247). A intensidade relativa do fragmento  $[M+2]^+$  em relação ao  $[M]^+$  (tabela 23) não indica a presença de enxofre na molécula. Relacionando os fatores mencionados acima com a proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 3 (figura 27) pode-se dizer que muito provavelmente esse composto realmente é o paraoxon metílico.

**Tabela 23:** Intensidade relativa de alguns fragmentos para o espectro de massas do composto 5 (figura 16 – COM5; página 67)

m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR	m/z	<sup>a</sup> IR
<b>62</b>	3.87	<b>91</b>	2.45	<b>136</b>	4.72
<b>63</b>	18.31	<b>92</b>	4.76	<b>139</b>	4.64
<b>64</b>	11.27	<b>93</b>	13.87	<b>152</b>	3.02
<b>65</b>	6.54	<b>95</b>	4.70	<b>186</b>	5.87
<b>66</b>	3.71	<b>96</b>	77.27	<b>200</b>	9.24
<b>74</b>	3.45	<b>97</b>	2.17	<b>201</b>	3.48
<b>75</b>	11.39	<b>105</b>	8.34	<b>230</b>	26.27
<b>76</b>	5.66	<b>106</b>	2.35	<b>231</b>	4.24
<b>77</b>	6.83	<b>107</b>	5.50	<b>246</b>	3.63
<b>78</b>	3.42	<sup>b</sup> <b>109</b>	100.00	<sup>c</sup> <b>247</b>	20.83 (100%)
<b>79</b>	32.15	<b>110</b>	2.77	<sup>d</sup> <b>248</b>	1.69 (8,11%)
<b>80</b>	2.61	<b>123</b>	3.62	<sup>e</sup> <b>249</b>	0.19 (0,91%)
<b>89</b>	14.66	<b>135</b>	7.59		

<sup>1</sup>Intensidade Relativa (IR) superior a 2,00; <sup>2</sup>Pico base; <sup>3</sup> $[M]^+$ , <sup>4</sup> $[M+1]^+$ , <sup>5</sup> $[M+2]^+$



**Figura 27:** Proposta estrutural de alguns fragmentos do espectro de massas obtido para o composto 5 (figura 16 – COM5; página 67)

# CAPÍTULO 4

## DEGRADAÇÃO DO PARATION METÍLICO EM ÁGUAS NATURAIS E EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO AHS

Neste capítulo são apresentados a metodologia, os resultados e as discussões dos estudos de degradação do paration metílico realizados com águas naturais: águas de uma lagoa da região e do Rio Paraíba do Sul-RJ.



## **1 PARTE EXPERIMENTAL**

### **1.1 Degradação do paration metílico em ambientes aquáticos naturais e na presença de AHS - Experimentos 3 e 4**

#### **1.1.1 Dados sobre a coleta de água**

A coleta de água para o experimento 3 foi realizada no dia 19/11/05, numa lagoa do Projeto de assentamento Zumbi dos Palmares que se localiza entre as coordenadas 21° 32' e 21° 45' S e 41° 11' e 41° 16' W, englobando território dentro dos municípios de Campos dos Goytacazes e São Francisco do Itabapoana, ambos no estado do Rio de Janeiro (Pedlowski *et al.*,2004).

Para o experimento 4, a coleta ocorreu no dia 01/03/06 no rio Paraíba do Sul. A aquisição de água foi realizada logo após a passagem do rio pelo centro da cidade de Campos dos Goytacazes e antes da Usina/distrito de Barcelos (Município de São João da Barra).

Em ambos os casos, no próprio local de coleta, foram determinados o valor de pH (medidor de pH-MV-Temperatura - Lutron - pH 206) e da concentração de oxigênio dissolvido (medidor de oxigênio - Lutron – DO5510).

#### **1.1.2 Tratamento das águas naturais antes do preparo das soluções para o estudo de degradação**

No laboratório, as amostras foram filtradas a vácuo (filtro qualitativo nº 1 - 11 µm - 90 mm - Whatman), sendo, posteriormente divididas em duas partes com os seguintes destinos:

- Preparo direto das soluções para o estudo de degradação;
- Autoclavagem (120°C e 1,1 atm durante 20 minutos), para posterior preparo das soluções para o estudo de degradação.

Para verificar a eficiência do processo de esterilização (autoclavagem) e obter informações qualitativas sobre a população microbiana das águas utilizadas nesses dois experimentos, foram realizadas, em duplicata, semeaduras em placas de meio SOB (vide anexo 1) das águas naturais, autoclavadas e da solução com ácidos húmicos sintéticos. Após aplicação da água no meio de cultivo, as placas foram incubadas por 48 horas em estufa, com concentração de CO<sub>2</sub> de 5%.

### 1.1.3 Análises físico-químicas realizadas nas águas naturais

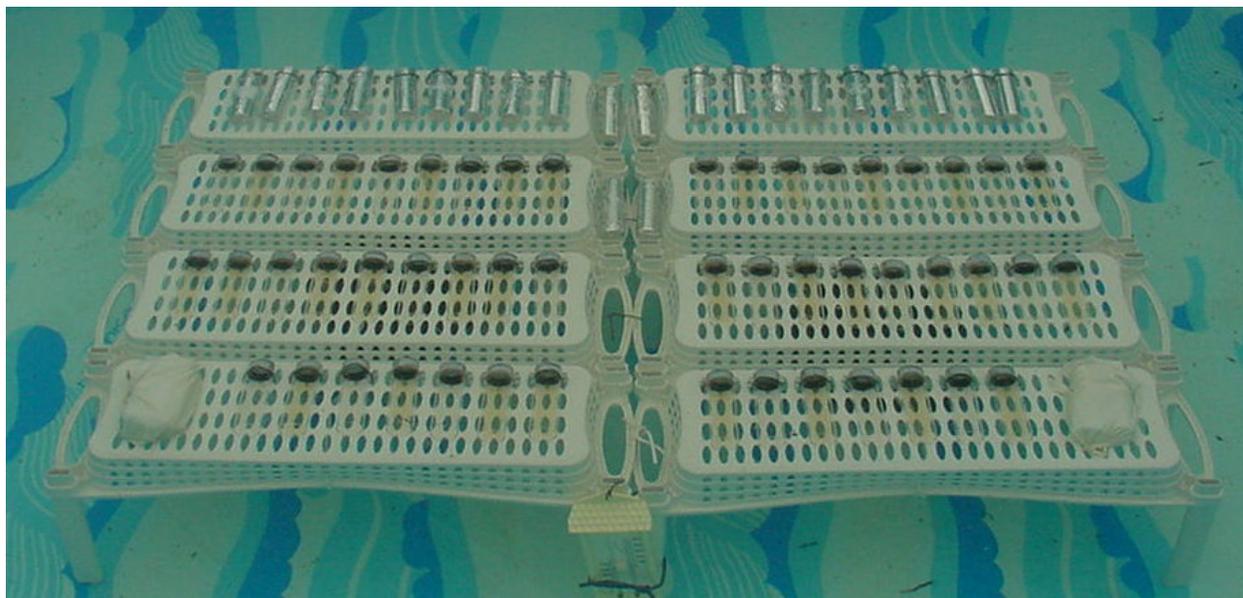
Todas as análises físico-químicas foram realizadas para as amostras de águas naturais “in natura” e autoclavada separadamente. As análises de condutividade e pH foram realizadas no próprio laboratório. O valor de condutividade foi determinado utilizando-se um condutivímetro de bancada (Biocristal – NTCVM) calibrado com uma solução padrão de condutividade ( $1.412 \mu\text{S cm}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  - Digimed), e o valor de pH foi determinado como descrito no item 1.1.1(Capítulo 3).

As determinações dos seguintes íons:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , foram realizadas de maneira terceirizada no Laboratório de Química de Solos da FUNDENOR, sob responsabilidade técnica do Professor Antônio Osmair Zaia – CRQ (3ª Região) 04400179.

As análises de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LabQAM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

### 1.1.4 Preparo e exposição das soluções para o estudo da degradação

Na tabela 24 estão resumidas informações referentes ao preparo e análise das soluções utilizadas nos experimentos 3 e 4. Na figura 28 é mostrada a exposição dos frascos de borossilicato ao sol no experimento 3.



**Figura 28:** Frascos de borossilicato expostos ao sol imersos em água (experimento 3)

**Tabela 24:** Dados referentes às soluções preparadas para o estudo de degradação dos experimentos 3 e 4

Experimento	Tipo de solução		Acondicionamento (código)		Concentração inicial de PM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Dias de análise
			Claro	(código)		
3	Água da lagoa	"in natura"	Claro	(ALC3)	209	i <sup>a</sup> , 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11 e 13
			Escuro	(ALE3)	209	i, 1, 3, 6, 7, 9, 11 e 13
		autoclavada	Claro	(AAC3)	224	i, 3, 6, 9 e 13
			Escuro	(AAE3)	224	
	AHS	-	Claro	(AHC3)	185	i, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11 e 13
4	Água do rio	"in natura"	Claro	(ARC4)	187	i, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11 e 13
			Escuro	(ARE4)	187	i, 1, 3, 5, 7, 9 e 13
		autoclavada	Claro	(AAC4)	210	i, 1, 3, 5, 9 e 13
			Escuro	(AAE4)	210	i, 3, 5, 9 e 13
	AHS	-	Claro	(AHC4)	218	i, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11 e 13

<sup>a</sup>tempo inicial

### 1.1.5 Quantificação do paration metílico nas amostras

A quantificação do paration metílico nas amostras dos experimentos 3 e 4, e nas águas naturais antes da adição do pesticida (controle), foram realizadas de maneira similar à descrita no capítulo 2, item 1.4 (figura 7; página 48). Porém, em todos os casos, devido às baixas concentrações do paration metílico utilizada nesses dois experimentos, os extratos foram concentrados para 0,5 g. Alguns dados referentes às curvas analíticas utilizadas para comparação nesses experimentos são apresentados no item 1.2 (Capítulo 3).

Para esses dois experimentos todas as injeções foram realizadas utilizando-se o método SIM. Visando otimizar o tempo de análise, visto o grande número de amostras nesses experimentos, algumas mudanças em relação aos experimentos iniciais (1 e 2) foram promovidas nos parâmetros cromatográficos utilizados (tabela

25). As diferenças na metodologia usada entre os experimentos 3 e 4 serão explicadas adiante (Resultados e discussões).

**Tabela 25:** Parâmetros cromatográficos utilizados para realização das análises nos experimentos 3 e 4

Parâmetros	Valores ou Especificações	
	Exp. 3	Exp. 4
Temperatura do injetor	250 °C	
Temperatura do detector	280 °C	
Temperatura inicial do forno / tempo de permanência	100 °C / 1 min	
Taxa de aquecimento	15 °C/min	12 °C/min
Temperatura final do forno / tempo de permanência	280 °C/5 min	280 °C /4,55 min
Pressão inicial / tempo de permanência	116,7 / 1,5 minutos	
Taxa de elevação da pressão	7,0 kPa/min	5,5 kPa/min
Pressão final / tempo de permanência	194 kPa /5,46 min	194 kPa /5 min
Íons monitorados	263, 125, 109 e 79	263 e 125
Ganho do detector	1,5 kv	
Razão de “split”	1:15	
Coluna	DB 5 (J & W, 30m x 0,25 mm d.i, d <sub>f</sub> = 0,25µm de filme)	
<b>Tempo de Retenção do PM</b>	<b>≈ 9,370</b>	<b>≈ 10,830</b>

## 1.2 Curvas analíticas

Na tabela 26 são apresentados alguns dados referentes às curvas analíticas preparadas para verificar a degradação do paration metílico ao longo do período de exposição dos experimentos 3 e 4.

**Tabela 26:** Dados referentes às curvas analíticas preparadas para os experimentos 3 (6, 7 e 8) e 4 (9, 10 e 11)

Curvas	Meio utilizado	Concentração de PM (µg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta	R <sup>2</sup>
6	Água da lagoa “in natura”	198,1; 148,6;	Y= 138,7x - 1483,5	0,9943
7	Água da lagoa autoclavada	99,1; 49,6; 9,9	Y= 58,6x - 281,0	0,9984
8	Solução C/ AHS		Y= 93,6x + 299,8	0,9940
9	Água do rio “in natura”	198,1; 148,6;	Y= 132,0x - 672,6	0,9990
10	Água do rio autoclavada	99,1; 49,6; 9,9	Y= 122,7x - 682,0	0,9964
11	Solução C/ AHS		Y= 65,9x - 277,7	0,9962

As amostras das curvas foram preparadas pela adição de PM formulado nas soluções de AHS e nas águas naturais (“in natura” e autoclavada). Após o preparo das soluções foi realizado o procedimento de extração e concentração descrito na figura 7 (Capítulo 2; página 48), posteriormente os extratos foram injetados (1 µL) no sistema CG-EM da Shimadzu, utilizando-se os parâmetros descritos na tabela 25.

### **1.3 Determinação do paraoxon metílico**

Devido às baixas concentrações utilizadas nesses dois experimentos, a detecção de vários produtos de degradação, utilizando uma única injeção, tornou-se inviável. Desse modo, devido ao iminente risco à saúde humana relacionado à formação do paraoxon metílico no meio ambiente, como discutido no capítulo 2, optou-se apenas pela sua análise durante o período de exposição. Todos os extratos obtidos nos experimentos 3 e 4, inclusive as amostras obtidas após extração da água da lagoa e do rio antes da adição do paration metílico (controle), foram totalmente evaporados utilizando leve fluxo de argônio (White Martins), com posterior adição de 0,05 mL de acetato de etila grau pesticida. Em seguida foi realizada a injeção de 1 µL desses novos extratos no sistema CG-EM da Shimadzu. Os parâmetros cromatográficos utilizados foram similares aos do experimento 3 (tabela 25), porém monitorando os íons  $m/z$  247 e 230, para os extratos concentrados do experimento 3, e apenas o íon  $m/z$  247 para os extratos concentrados do experimento 4. Essa diferença na metodologia será abordada posteriormente. O tempo de retenção do paraoxon metílico nessas condições foi de aproximadamente 8,790 minutos.

### **1.4 Dados do clima ao longo dos experimentos**

#### **1.4.1 Temperaturas máximas e mínimas**

As determinações das temperaturas máximas e mínimas para os experimentos 3 e 4 foram realizadas de maneira similar aos experimentos 1 e 2 (Capítulo 2; página 52), porém as leituras foram feitas nos seguintes dias após o início da exposição: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11 e 13. Os resultados dessas leituras são mostrados em anexo (anexo 2).

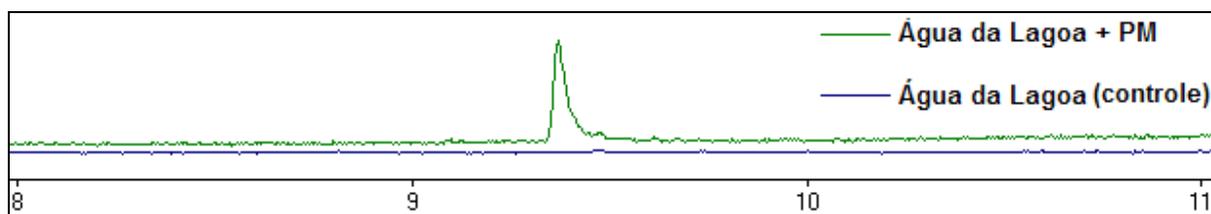
#### **1.4.2 Dados de intensidade luminosa e precipitação**

Esses dados foram obtidos de maneira semelhante ao descrito para os experimentos 1 e 2. (Capítulo 2; página 52)

## 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1 Considerações analíticas

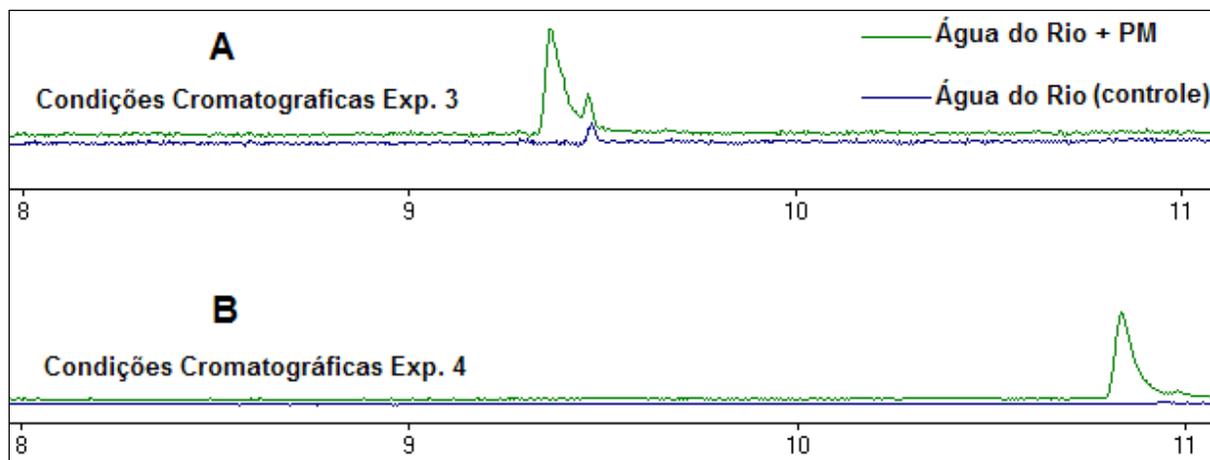
Observando a tabela 25 (página 92), verifica-se que parâmetros cromatográficos diferentes foram utilizados para quantificação do paration metílico nos extratos das amostras dos experimentos 3 (água da lagoa) e 4 (água do rio). Analisando a figura 29, verifica-se que não foi observada a presença de interferentes quando o extrato obtido da água da lagoa antes da adição de PM (controle) foi injetado; desse modo esses parâmetros foram utilizados ao longo desse experimento (tabela 25). Verifica-se ainda que, com a metodologia analítica utilizada, o paration metílico não foi detectado na água da lagoa coletada para realização do estudo de degradação.



**Figura 29:** Cromatogramas obtidos para o extrato de uma amostra inicial do experimento 3 (Água da Lagoa + PM) e da água da lagoa sem adição de PM (controle), utilizando as condições cromatográficas descritas para o experimento 3 (tabela 25; página 92)

Quando o mesmo procedimento analítico começou a ser utilizado para determinação do paration metílico nas amostras do experimento 4 (água do rio), observou-se a presença de um interferente com tempo de retenção muito próximo ao do paration metílico (figura 30A). Visando minimizar futuras dificuldades na quantificação do PM nessas amostras, algumas modificações, as quais podem ser visualizadas na tabela 25 (página 92), foram realizadas nos parâmetros cromatográficos utilizados no experimento 3. Analisando a figura 30B, onde são mostrados os cromatogramas obtidos para os extratos da água do rio com (Água do rio + PM) e sem paration metílico (controle) utilizando os novos parâmetros cromatográficos, pode-se observar que não há mais a sobreposição dos picos e, além disso, há um decréscimo no nível de detecção do interferente. Essas diferenças observadas nos cromatogramas mostrados na figura 30B em relação aos mostrados na figura 30A ocorreram devido a diminuição na taxa de aquecimento do forno (coluna) ao longo da corrida (de 15 °C/min para 12 °C/min) e ainda, devido a seleção de íons com razão massa/carga diferentes (tabela 25; página 92). Devido ao

sucesso alcançado na separação dos picos, esses novos parâmetros foram utilizados ao longo do experimento 4. Devido a situações semelhantes, pequenas modificações no método cromatográfico utilizado para a detecção do paraoxon metílico nos extratos concentrados do experimento 3 foram feitas para posterior detecção desse mesmo composto nos extratos concentrados do experimento 4. As modificações realizadas são descritas no item 1.3 (Capítulo 3; página 93).



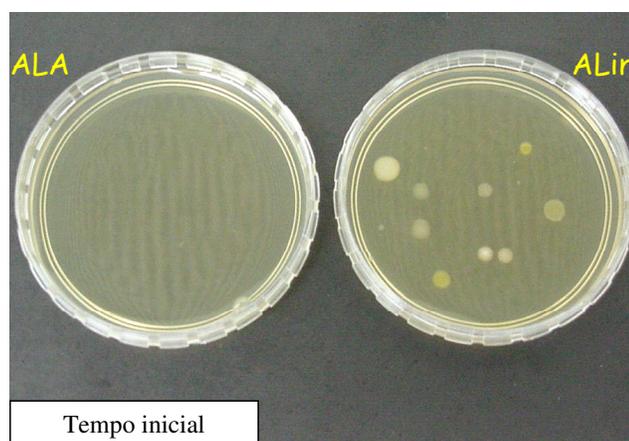
**Figura 30:** Comparação entre os cromatogramas obtidos para o extrato de uma amostra inicial do experimento 4 (Água do Rio + PM) e da água do rio sem adição de PM (controle), utilizando as condições cromatográficas, descritas na tabela 25 (página 92), para o experimento 3 (A) e 4 (B)

## 2.2 Experimentos 3 e 4 - Considerações iniciais

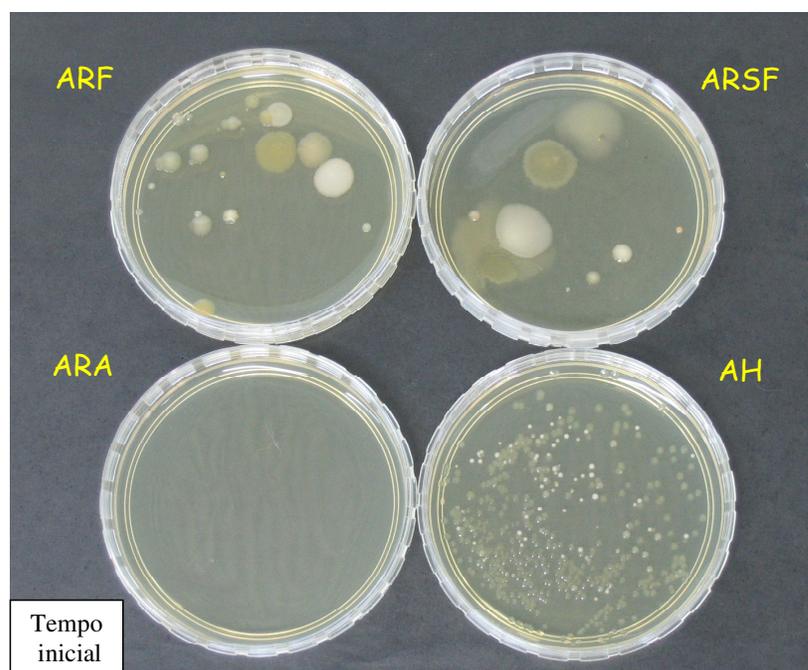
Nos experimentos 3 e 4, chega-se ao nível máximo de complexidade no estudo da degradação do paration metílico realizado no presente trabalho, devido à utilização das águas naturais nos testes. Nesses ambientes, a degradação do paration metílico pode ocorrer via inúmeros processos bióticos e abióticos, além da interação entre eles, o que ocorre para muitos pesticidas (Wolfe *et al.*, 1980). Alguns autores (Castillo *et al.*, 1997) inferem comentários a respeito de processos abióticos de degradação de alguns pesticidas em ambientes aquáticos naturais sem realizar técnicas que eliminem a biota dessas águas. Mesmo que essas inferências tenham outros fundamentos, tais como os produtos de degradação gerados no meio, elas ainda podem ter erros embutidos, visto que processos de degradação abióticos podem estar ocorrendo simultaneamente aos processos bióticos.

Desse modo, nesses experimentos, parte das amostras naturais foi autoclavada, visando eliminar a biota inicialmente presente, almejando assim avaliar de maneira isolada os processos de degradação abióticos (águas naturais

autoclavadas), para posterior comparação com os meios onde ambos puderam ocorrer (águas naturais “in natura”). Nas figuras 31 e 32, observam-se as placas de ágar semeadas com as águas da lagoa e do rio. O processo de autoclavagem das águas foi eficiente, eliminando a biota presente nas mesmas, observada nas placas semeadas com as águas “in natura”. A filtração da água do rio não apresentou diferença quanto à biota, comparando-se com a biota da placa da água do rio sem filtração. A placa semeada com a solução de ácidos húmicos apresentou crescimento homogêneo de uma população bacteriana, provavelmente devido às condições não estéreis nas quais a solução foi preparada, como mostra a figura 32.



**Figura 31:** Semeadura realizada para a água da lagoa autoclavada (ALA) e “in natura” (ALin)



**Figura 32:** Semeadura realizada para a solução com ácidos húmicos (AH), água do rio autoclavada (ARA) e “in natura” sem filtrar (ARSF) e filtrada (ARF)

Vale ressaltar que ainda nessas condições existem dificuldades em se avaliar de maneira fidedigna e isoladamente o processo de degradação biótico. Isso ocorre principalmente devido ao possível crescimento microbiológico na água autoclavada ao longo do experimento devido à contaminação laboratorial, o que pode levar à degradação biótica do pesticida. Outro fator complicador são as possíveis alterações nas características físico-químicas das águas naturais durante o processo de esterilização, o que pode levar a avaliações errôneas do real processo de degradação abiótico.

Com relação ao primeiro caso, deve-se deixar claro, como já inclusive mencionado, que o processo de esterilização visava apenas eliminar a biota inicialmente presente nas águas naturais. Devido à realização de praticamente a totalidade dos experimentos em laboratório com estrutura típica de um laboratório de química, a assepsia total desde o preparo das soluções até a exposição dos tubos ao sol era inviável. Desse modo, durante os procedimentos laboratoriais para iniciar os testes de degradação, a água natural autoclavada, assim como os demais tipos de águas ou soluções utilizadas, podem ter sofrido uma contaminação laboratorial. Essa contaminação muito provavelmente é similar à apresentada para a solução com AH na figura 32, possuindo características diferentes da biota natural, como se verifica comparando a semeadura realizada para essa solução com a preparada com a água do rio e da lagoa “in natura”, figuras 31 e 32, respectivamente.

Com relação ao segundo caso, algumas análises físico-químicas foram realizadas nas águas autoclavadas e “in natura” visando verificar se diferenças significativas nesses parâmetros eram observadas após a realização da técnica de esterilização. Analisando a tabela 27, verifica-se que para maioria dos parâmetros avaliados não houve grandes variações nos resultados obtidos, indicando que a água autoclavada não sofreu grandes modificações nas suas características físico-químicas. Além desse objetivo, essas análises almejavam caracterizar as águas naturais utilizadas visando possíveis correlações com os resultados obtidos nos testes de degradação e ainda avaliar segundo a legislação vigente (CONAMA 357, 2005) as condições das águas naturais utilizadas no presente experimento.

**Tabela 27:** Análises físico-químicas realizadas nas águas naturais, “in natura” e autoclavada e alguns parâmetros presentes no CONAMA 357 de (2005)

Tipo de água/ Análises	Água da lagoa		Água do rio		<sup>a</sup> Parâmetros CONAMA 357
	“in natura”	Autoclavada	“in natura”	Autoclavada	
<sup>b</sup> Oxigênio dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )		1,1		5,1	Maior que 5
<sup>b</sup> pH		6,60		7,20	6 - 9
<sup>c</sup> pH	<sup>4</sup> 6,80	7,00	7,80	8,00	-
<sup>d</sup> COD (mg L <sup>-1</sup> )	15,73	19,41	8,60	6,42	-
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	290	312	72	79	-
<sup>e</sup> K <sup>+</sup>	5,86	5,86	2,74	3,13	-
Na <sup>+</sup>	42,55	42,55	5,29	6,21	-
Ca <sup>2+</sup>	13,17	14,29	8,08	8,29	-
Mg <sup>2+</sup>	7,45	9,65	1,71	1,46	-
Fe <sup>3+</sup>	1,45	2,05	1,90	2,25	0,3
Cu <sup>2+</sup>	<sup>f</sup> nd	nd	nd	0,01	0,009
Zn <sup>+2</sup>	0,01	0,02	nd	0,01	0,18
Mn <sup>2+</sup>	0,01	0,03	nd	nd	0,1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	nd	nd	nd	1,95	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14,94	15,40	13,11	11,44	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,20	4,00	4,70	4,50	250
Cl <sup>-</sup>	50,00	52,00	3,00	2,00	250
Total dos íons analisados(mg L <sup>-1</sup> )	139,64	145,85	40,53	41,25	-

<sup>a</sup>Água doce de classe 2; <sup>b</sup>local de coleta; <sup>c</sup>Amostras iniciais; <sup>d</sup>Carbono Orgânico Dissolvido (COD); <sup>e</sup>Concentração dos íons em mg L<sup>-1</sup>; <sup>f</sup>não detectado.

Iniciando a análise da tabela 27 com essas perspectivas, verifica-se que a água da lagoa (ambiente lântico) possui concentração extremamente baixa de oxigênio dissolvido, estando inclusive fora do valor estabelecido pela legislação vigente (CONAMA nº 357 de 17/03/2005), considerando que a água da lagoa que utilizamos esteja classificada como água doce de classe 2. Para água do rio (ambiente lótico) a quantidade de oxigênio dissolvido está dentro do valor especificado pela legislação, considerando também que a água do rio Paraíba do Sul esteja classificada como água doce de classe 2. Ainda com relação à legislação, verifica-se que ambos os ambientes possuem quantidade de ferro dissolvido extremamente elevada. Em ambos os casos excedem o limite máximo especificado pelo CONAMA para essas águas, chegando a níveis aproximadamente cinco vezes

maiores que o permitido. Considerando-se apenas os ambientes aquáticos naturais, vale ressaltar que muito provavelmente essa é uma característica das águas da região. Ainda com relação à tabela 27, observa-se que a quantidade de íons dissolvidos na água da lagoa foi de 3 a 4 vezes mais elevada do que da água do rio. A concentração de cloreto nessa água é relativamente alta, o que pode indicar contaminação por esgoto doméstico ou ainda por fertilizantes, devido à proximidade a locais com intensa produtividade agrícola, fato que foi verificado no momento da coleta. Outra fonte de íons pode estar relacionada com a proximidade do mar nesta região.

### 2.3 Experimento 3

Esse experimento foi realizado entre os dias 21 de novembro e 04 de dezembro do ano de 2005. Alguns resultados relacionados às condições climáticas avaliadas ao longo do experimento encontram-se na tabela 28.

**Tabela 28:** Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 3

Período	Média da temperatura máxima e mínima (°C)		Radiação (W m <sup>-2</sup> )	Precipitação (mm)
	Interna	Externa		
21/11/05 (15:00)				
a	23 (±2,6)	21 (±3,0)	244,28	85,00
04/12/05 (18:00)	30 (±1,9)	36 (±2,7)		

#### 2.3.1 Cinética de degradação

Nesse experimento foram utilizadas soluções de paration metílico preparadas com água da lagoa “in natura” e autoclavada, as quais foram expostas ao sol com e sem papel alumínio, e ainda solução aquosa deste pesticida com AHS que foi apenas exposta diretamente à radiação solar. Sendo assim almejava-se avaliar a degradação do paration metílico exclusivamente via processos de degradação abióticos nas soluções preparadas com água da lagoa autoclavada e via degradação biótica e abiótica nas soluções preparadas com água da lagoa “in natura”, buscando desse modo conhecer de maneira detalhada o processo de degradação desse pesticida neste ambiente. As soluções com AHS foram utilizadas nos experimentos 3 e 4 visando a realização de comparações entre a degradação do pesticida nessas soluções e em águas naturais, almejando observar a validade do teste proposto pela EPA (EPA, 2002) para as águas naturais utilizadas.

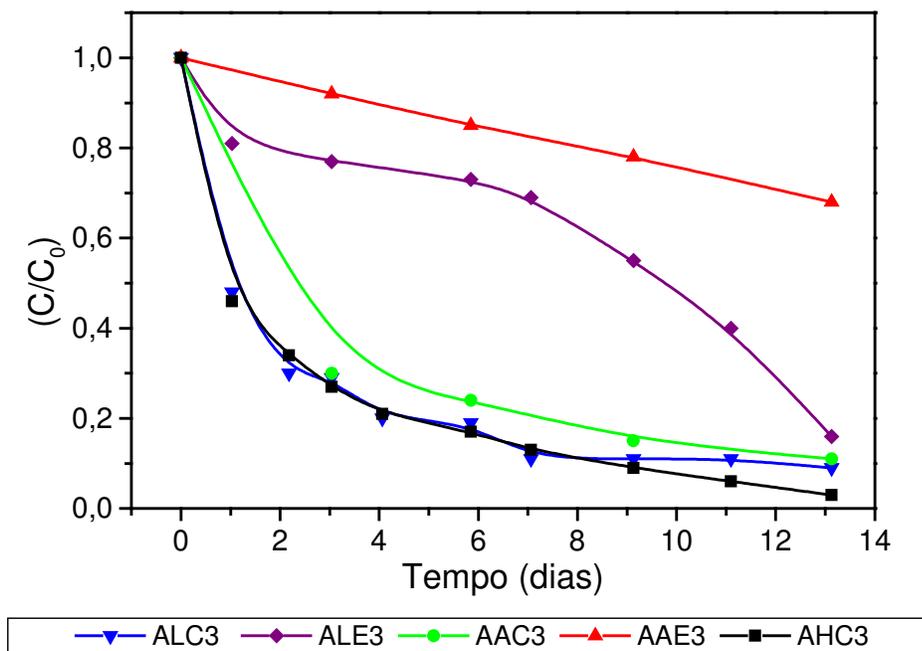
Analisando a figura 33 e a tabela 29 ainda superficialmente, verifica-se que, assim como nos resultados mostrados para os experimentos realizados somente com soluções aquosas de PM (experimentos 1 e 2), a radiação solar aparenta ser um fator importante para degradação desse pesticida em ambientes aquáticos naturais. Os tempos de meia vida calculados para as amostras expostas diretamente à radiação solar (ALC3 = 4,41 dias; AAC3 = 4,46 dias e AHC3 = 3,01 dias), foram sempre menores que os obtidos para as amostras expostas a radiação solar com papel alumínio (ALE3 = 6,48 dias e AAE3= 24 dias).

**Tabela 29:** Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 3, considerando-se uma reação de primeira ordem

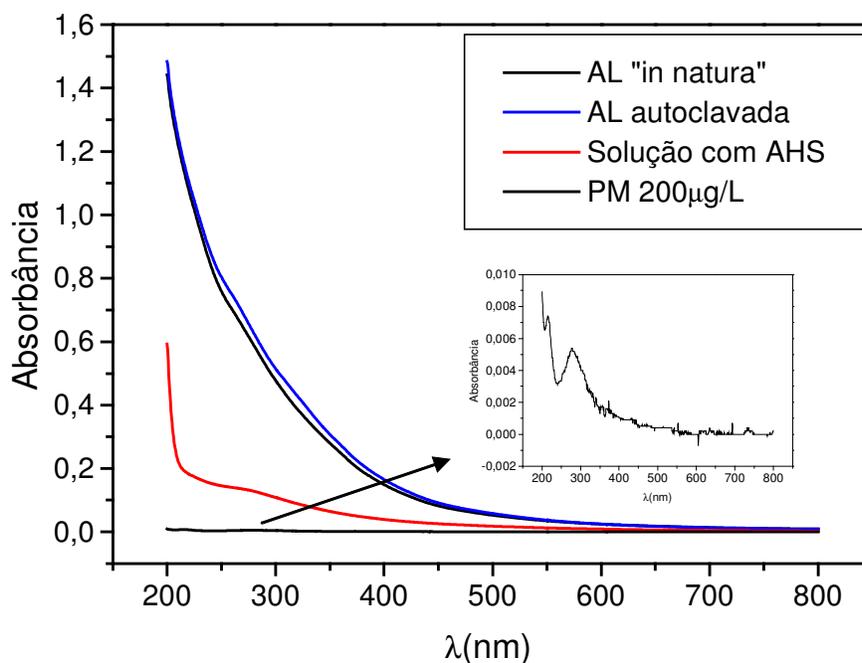
	ALC3	ALE3	AAC3	AAE3	AHC3
Concentração inicial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	209		224		185
pH (inicial)	6,80		7,00		6,90
<sup>a</sup> k (dias <sup>-1</sup> )	0,1570	0,1070	0,1554	0,0286	0,2300
<sup>a</sup> R <sup>2</sup>	0,82	0,77	0,88	1,00	0,97
<sup>b</sup> Tempo de meia vida (dias)	4,41	6,48	4,46	24	3,01
Degradação após 13 dias (%)	91	84	89	32	97

<sup>a</sup>Dados obtidos através da curva:  $\ln [C]/[C_0]$  versus tempo, coeficiente angular é -k e o coeficiente de correlação é R<sup>2</sup>; <sup>b</sup>Determinado através da equação:  $(t_{1/2} = \ln 2/k)$ ; **ALC3 e ALE3:** Água da lagoa com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AAC3 e AAE3:** Água da lagoa autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AHC3:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “3”: experimento 3.

Analisando a figura 33 e a tabela 29 de maneira um pouco mais detalhada, observa-se grande similaridade entre o processo de degradação do paration metílico nas amostras preparadas com água da lagoa “in natura” e autoclavada, expostas diretamente à radiação solar. O tempo de meia vida para essas amostras, ALC3 e AAC3, foram respectivamente 4,41 e 4,46 dias. Esses dados indicam que, quando a luz solar está presente, fatores de degradação abióticos parecem ser mais relevantes para a degradação do pesticida em estudo neste ambiente natural. Observando a figura 34, verifica-se que muito provavelmente a matéria orgânica dissolvida na água da lagoa atua na degradação do paration metílico de maneira similar aos AHS dissolvidos em água, ou seja, eles minimizam a degradação desse composto via fotólise direta, porém promovem sua degradação devido ao processo de fotólise indireta.



**Figura 33:** Degradação do paration metílico nas amostras do experimento 3. (ALC3 e ALE3: Água da lagoa com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; AAC3 e AAE3: Água da lagoa autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; AHC3: Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “3”:experimento 3.)



**Figura 34:** Espectro eletrônico da água da lagoa (AL) “in natura” e autoclavada, da solução aquosa (água ultra-pura) com AHS e de paration metílico formulado ( $\approx 200 \mu\text{g L}^{-1}$ )

Ainda com relação à figura 33 e à tabela 29, o fenômeno inverso é observado quando a radiação solar não está presente. Analisando a figura mencionada de maneira detalhada observa-se um período de estabilidade e certa similaridade na degradação do paration metílico nas amostras preparadas com água da lagoa “in natura” e autoclavada expostas à radiação solar com papel alumínio (ALE3 e AAE3, respectivamente). Entretanto, após o sexto dia de experimento, a taxa de degradação do paration metílico se eleva nas amostras preparadas com água da lagoa “in natura” (ALE3), processo que não é acompanhado pela amostras preparadas com água da lagoa autoclavada (AAE3). Sendo assim, ao final do experimento, a diferença no tempo de meia vida calculado para essas amostras é elevado (ALC3 = 6,48 dias e AAE3 = 24 dias). Esse comportamento muito provavelmente é ocasionado por fatores bióticos. Esses dados indicam que, quando não há irradiação solar, fatores de degradação bióticos são mais relevantes para a degradação do pesticida em estudo neste ambiente natural. Esses dados corroboram o trabalho realizado por Noblet *et al.* (1996), que, após realizar autoclavagem de três tipos de água natural para posterior avaliação de hidrólise, a uma temperatura de 40°C, não observaram diferenças entre os tempos de meia vida calculados para a hidrólise das amostras.

Com relação às amostras com AHS, considerando-se as várias possibilidades, discutidas no capítulo anterior, de atuação da matéria orgânica dissolvida no processo de degradação dos pesticidas. E ainda o amplo número de ambientes naturais que o teste proposto pela EPA almeja representar. Correlacionando os resultados obtidos para a degradação das amostras preparadas com água da lagoa “in natura” expostas diretamente à radiação solar (ALC3) com os da amostra da solução com AHS (AHC3) (tabela 29 e figura 33), pode-se considerar que o teste proposto seria eficaz para representar a água da lagoa utilizada nesse experimento.

## **2.4 Experimento 4**

Esse experimento foi realizado entre os dias 05 e 18 do mês de março do ano de 2006. Alguns resultados relacionados às condições climáticas avaliadas ao longo do experimento encontram-se na tabela 30.

**Tabela 30:** Média das temperaturas máximas, mínimas e da radiação e soma da precipitação dos dias em que foi realizado o experimento 4

Período	Média da temperatura máxima e mínima (°C)		Radiação (W m <sup>-2</sup> )	Precipitação (mm)
	Interna	Externa		
05/03/06 (16:00)				
a	25 (±1,7)	22 (±2,7)	243,42	38,80
18/03/06 (18:00)	32 (±1,1)	43 (±2,7)		

#### 2.4.1 Cinética de degradação

O objetivo do experimento 4 foi semelhante ao 3, variando-se apenas o tipo de água natural avaliada (água do rio Paraíba do Sul). Comparando, ainda de maneira preliminar, os resultados apresentados na figura 33 e tabela 29 (experimento 3; página 101 e 100, respectivamente) com os da figura 35 e tabela 32 (experimento 4), verifica-se que resultados diferentes foram obtidos quando se alterou a fonte de água natural utilizada nos testes de degradação. Antes de iniciar uma explanação sobre o assunto, vale ressaltar que observações deste tipo são comuns. Na tabela 31, estão resumidos alguns resultados de trabalhos que avaliaram a degradação do paration metílico em diferentes águas naturais, na ausência ou presença de luz solar (Lartiges e Garrigues, 1995) ou apenas na presença de luz solar (Castillo et al., 1997). Analisando os dados mostrados observa-se que em alguns casos resultados antagônicos são encontrados. No trabalho de Lartiges e Garrigues (1995), por exemplo, foi observado que a água do rio Bourdeu, quando submetida aos testes de degradação com exposição ao sol, apresentou uma aceleração da decomposição do pesticida em estudo, dados que corroboram os resultados obtidos no presente trabalho. Porém, quando os pesquisadores trabalham com água do mar, o efeito inverso é encontrado. Com relação aos dados obtidos para o trabalho de Castillo et al. (1997), verifica-se que na água subterrânea, que possui menor quantidade de carbono orgânico total e íons dissolvidos, os autores encontraram o menor tempo de meia vida. Esses dados ilustram o quão complexa é a degradação de um pesticida em ambientes naturais. Várias hipóteses são possíveis, porém algumas observações ainda são difíceis de serem realmente explicadas.

**Tabela 31:** Tempo de meia-vida (cinética de 1ª ordem) da degradação do paration metílico em águas naturais sob diferentes condições de acondicionamento

Tipo de água natural	Acondicionamento (exposição)	t <sub>1/2</sub> (dias)	Informações Adicionais	Referência
Rio (Eau Bourdeu)	Escuro 22 °C	23	pH 7,3	Lartiges e Garrigues (1995)
	Radiação solar (França)	11		
Marinha (Arcachon Bay)	Escuro 22 °C	30	pH 8,1	
	Radiação solar (França)	34	Salinidade (25 g/L)	
Rio (Douro)		4	pH 7,8; <sup>a</sup> COT = 2,1 <sup>b</sup> Cond = 16.710	
Estuário	Radiação solar (Portugal)	4	pH 8,1; <sup>a</sup> COT = 2,4 <sup>b</sup> Cond = 3.020	
Subterrânea		3	pH 8,1; <sup>a</sup> COT = 0,4 <sup>b</sup> Cond = 2.750	

<sup>a</sup>Carbono Orgânico Total expresso em mg L<sup>-1</sup> e <sup>b</sup>condutividade expressa em µS cm<sup>-1</sup>.

Realizando uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos nesses dois experimentos (experimentos 3 e 4), considerando apenas as amostras de águas naturais, verifica-se que no experimento 3 os tempos de meia vida variaram de 4,41 dias (ALC3) até 24 dias (AAE3) (tabela 29; página 100), enquanto que no presente experimento uma variação bem menor foi observada, de 2,75 dias (ARC4) até 5,37 dias (AAE4) (tabela 32). Esses dados indicam, como pode ser também observado na figura 35, uma similaridade na degradação do pesticida nos diferentes sistemas avaliados no experimento 4. Desse modo, muito provavelmente existe um fator abiótico, visto que ocorre tanto nas amostras com água do rio “in natura” como autoclavada, o qual promove a degradação do PM, principalmente quando a radiação solar não está presente. Vale ressaltar, como será verificado no item posterior, que essa degradação leva à formação de produtos de decomposição do pesticida em estudo diferentes do paraoxon metílico, a qual muito provavelmente é uma das principais vias de degradação do paration metílico em ambientes aquáticos naturais. Ou seja, esse processo, muito provavelmente abiótico, promove a degradação do paration metílico sem gerar no meio o seu análogo paraoxon metílico.

Imaginando apenas uma mudança direta no processo de hidrólise, sem interação com a matéria orgânica dissolvida na água, o meio levemente básico observado somente para essas amostras ao longo de todo o trabalho (tabelas 15, 17, 29 e 32; páginas 61, 73, 100 e 105, respectivamente), pH igual a 7,80 e 8,00,

não seria suficiente para explicar esses resultados. Os dados mostrados na tabela 11 (página 54) indicam que, em solução aquosa, esse meio levemente básico (pH 8,0) retardaria o processo de hidrólise do composto em estudo quando comparado com um pH ligeiramente ácido (pH 6,1). Porém alguns autores (Prosen e Zupančič-Kralj, 2005), em trabalhos com pesticidas diferentes do paration metílico, ilustram que pode haver diferenças nos processos de degradação não-fotoassistidos (Ex. Hidrólise), quando uma mesma concentração de AHS é utilizada e diferentes valores de pH são usados no teste de degradação. Desse modo, a possível interação entre a matéria orgânica dissolvida e o meio básico podem estar acelerando a degradação do paration metílico nessas amostras. Porém esta é apenas uma hipótese, visto a complexidade do sistema, como mencionado acima. Para a afirmação da ocorrência desse processo, experimentos adicionais devem ser feitos, trabalhando por exemplo com a água do rio em diferentes tampões de pH para observar o comportamento do paration metílico nessas condições.

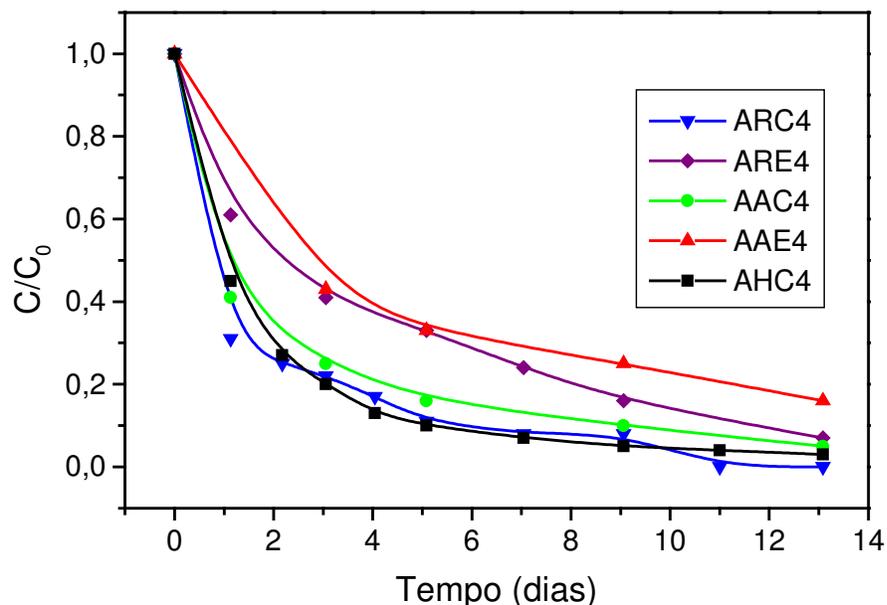
Analisando os resultados obtidos no experimento 4 de um modo mais geral, continua-se observando, mesmo que de maneira menos acentuada, que as amostras expostas à radiação solar possuem tempo de meia vida (ARC4= 2,75 dias; AAC4= 3,47 dias e AHC4= 2,82 dias) inferiores às amostras expostas ao sol com papel alumínio (ARE4= 3,72 dias e AAE= 5,37 dias), indicando novamente que a radiação solar possui papel importante na degradação desse pesticida em ambientes naturais.

**Tabela 32:** Dados iniciais e cinéticos para a degradação do PM no experimento 4, considerando-se uma reação de primeira ordem

	ARC4	ARE4	AAC4	AAE4	AHC4
Concentração inicial ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	187		210		218
pH (inicial)	7,80		8,00		7,00
<sup>a</sup> k (dias <sup>-1</sup> )	0,2523	0,1863	0,1996	0,1291	0,2457
<sup>a</sup> R <sup>2</sup>	0,85	0,98	0,91	0,92	0,90
<sup>b</sup> Tempo de meia vida (dias)	2,75	3,72	3,47	5,37	2,82
Degradação após 13 dias (%)	100	93	95	84	97

<sup>a</sup>Dados obtidos através da curva:  $\ln [C]/[C_0]$  versus tempo, coeficiente angular é -k e o coeficiente de correlação é R<sup>2</sup>; <sup>b</sup>Determinado através da equação:  $(t_{1/2} = \ln 2/k)$ ; **ARC4 e**

**ARE4:** Água do rio com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AAC4 e AAE4:** Água do rio autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AHC4:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “4”: experimento 4.



**Figura 35:** Degradação do paration metílico nas amostras do experimento 4.

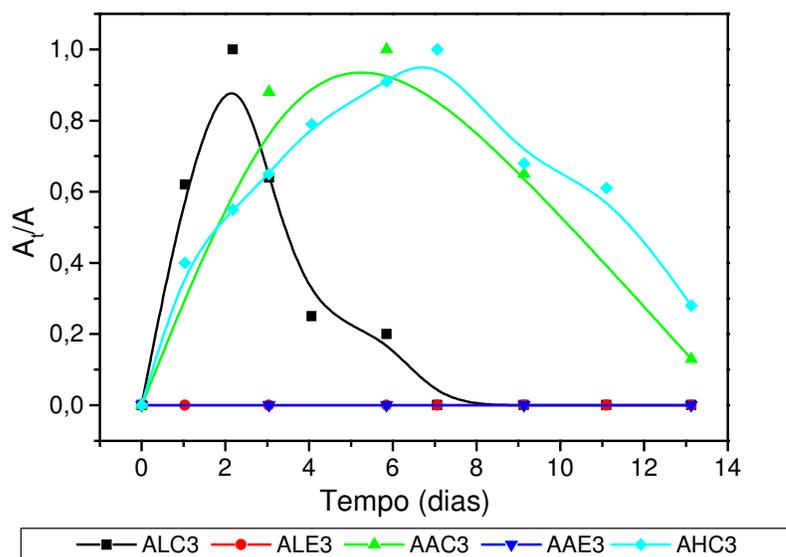
(**ARC4 e ARE4:** Água do rio com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AAC4 e AAE4:** Água do rio autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AHC4:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “4”:experimento 4.)

O tempo de meia vida inferior encontrado para as amostras com água do rio “in natura” para o presente experimento,  $t_{1/2} = 2,75$  dias (ARC4), com relação às encontradas, também para águas de rio, nos estudos de Lartiges e Garrigues (1995) e Castillo *et al.* (1997),  $t_{1/2} = 11$  e 4 (tabela 31; página 104), respectivamente, podem estar associados às diferenças climáticas entre esses três países. Estas diferenças podem estar relacionadas principalmente com a intensidade da radiação solar, uma vez que, como já discutido anteriormente, a radiação solar aparenta ser um fator decisivo para a degradação do paration metílico em ambientes aquáticos naturais.

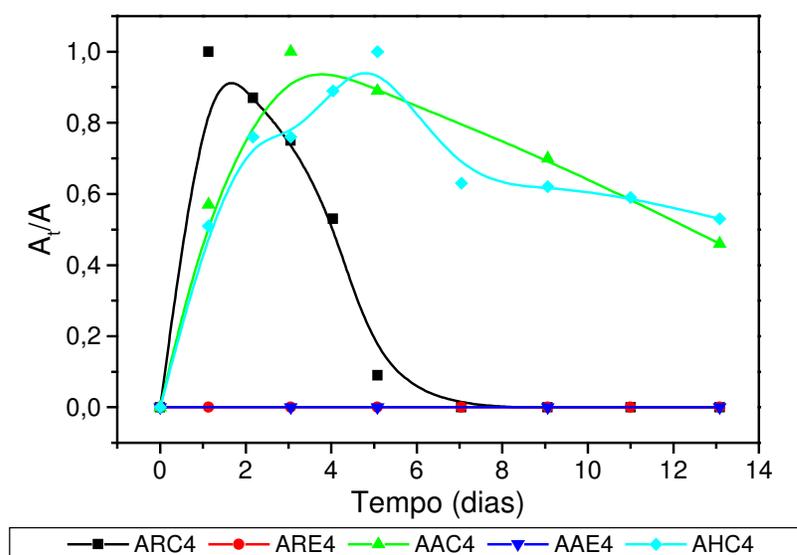
Com relação às amostras com AHS, resultado similar ao experimento 3 foi obtido no presente experimento, visto que valores de tempo de meia vida próximos foram obtidos para as amostras com água do rio “in natura” (2,75 dias) e com AHS (2,82 dias). Desse modo, assim como para água da lagoa, pode-se considerar que o teste proposto pela (EPA, 2002) seria eficaz para representar a água natural utilizada nesse experimento.

## **2.5 Determinação do paraoxon metílico nas amostras dos experimentos 3 e 4**

Analisando as figuras 36 e 37, verifica-se que, assim como nas amostras do experimento 1, nos experimentos 3 e 4 o paraoxon metílico foi detectado somente nas amostras expostas diretamente à radiação solar. Desse modo, sugere-se que esse composto é facilmente gerado na presença da radiação solar, visto que, em todos os meios utilizados no presente trabalho: água ultra-pura, solução com AHS, água da lagoa e de rio “in natura” e autoclavada, o paraoxon metílico foi sempre detectado, entretanto, de maneira exclusiva nas amostras expostas diretamente à radiação solar. A biota presente na água da lagoa e do rio, muito provavelmente de maneira isolada não promovem a dessulfurização oxidativa do composto em estudo, visto que não detectamos esse composto nas amostras com águas da lagoa e rio, “in natura”, expostas ao sol com papel alumínio. Entretanto, pode ser que as mesmas sejam as principais responsáveis pela sua posterior degradação, visto que, foram nas amostras naturais expostas ao sol que detectamos o menor tempo de vida desse composto. Em ambos os casos, antes dos treze dias de experimento, o paraoxon metílico não era mais detectado nos extratos concentrados. Vale ressaltar ainda, como verificado nas figuras 36 e 37, que em condições mais próximas às encontradas no ambiente, como foi tentado representar nos experimentos 3 e 4, aparentemente o paraoxon metílico possui tempo de vida relativamente curto (menor que 13 dias). Esses dados, que indicam a degradação desse produto de decomposição do pesticida em estudo, são importantes devido aos problemas relacionados à saúde humana com a formação desse composto no meio, previamente discutidos no capítulo 2.



**Figura 36:** Formação e decomposição do paraoxon metílico nas amostras do experimento 3 ( $A_t/A$  = Área no tempo  $t$  dividida pela maior área obtida ao longo das análises; **ALC3 e ALE3:** Água da lagoa com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AAC3 e AAE3:** Água da lagoa autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AHC3:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “3”:experimento 3.)



**Figura 37:** Formação e decomposição do paraoxon metílico nas amostras do experimento 4 ( $A_t/A$  = Área no tempo  $t$  dividida pela maior área obtida ao longo das análises; **ARC4 e ARE4:** Água do rio com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AAC4 e AAE4:** Água do rio autoclavada com PM formulado exposta ao sol sem e com papel alumínio, respectivamente; **AHC4:** Solução de AH com PM formulado exposta ao sol sem papel alumínio; “4”:experimento 4.)

## CAPÍTULO 5

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras.

## 1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido à complexidade do processo de degradação dos pesticidas em ambientes aquáticos naturais, a estratégia utilizada no presente trabalho foi realizar o aumento gradativo das variáveis no estudo da decomposição do paration metílico.

Com os resultados cinéticos obtidos no experimento 1, inicia-se a observação de que a radiação solar possui papel relevante na degradação do composto em estudo em meio aquoso. Essa observação foi confirmada ao longo dos demais experimentos, visto que para todos, inclusive os que utilizavam águas naturais, as amostras expostas diretamente à radiação solar sempre apresentaram tempo de meia vida inferior às suas respectivas amostras expostas ao sol com papel alumínio.

Os resultados obtidos no experimento 2 indicam ainda que, além da radiação solar, a presença de matéria orgânica dissolvida na água eleva a taxa de degradação desse composto. Quando avaliados juntos, esses dois fatores aparentemente atuam de maneira sinérgica, através do processo de fotólise indireta, levando o pesticida em estudo a altas taxas de degradação (por exemplo, AHC2= 85% e AHC4= 97%). Quando os testes de degradação foram realizados em águas naturais (lagoa e rio) na presença da radiação solar, muito provavelmente essa foi a principal via de degradação do paration metílico nesses meios, gerando altos níveis de degradação, ou seja, baixos tempos de meia vida (por exemplo, ALC3= 4,41 dias e ARC4= 2,75 dias).

Os resultados obtidos no experimento 3 indicam que fatores bióticos podem se tornar extremamente importantes na degradação do paration metílico, principalmente quando a radiação solar não está presente, visto que, na ausência de luz solar, nas amostras com água da lagoa “in natura” (ALE3) o PM obteve taxa de degradação elevada (84%).

Os resultados obtidos no experimento 4 (água do rio) ilustram a complexidade da degradação de um pesticida em ambientes aquáticos naturais, visto que resultados extremamente diferentes do experimento 3 (água da lagoa) foram obtidos. Muito provavelmente, nas amostras de água natural do experimento 4 existe algum fator abiótico o qual promove a degradação do PM, principalmente quando a radiação solar não está presente. O teste proposto pela EPA (EPA, 2002) foi eficaz na representação das águas naturais utilizadas no presente trabalho.

Com relação aos produtos de degradação detectados ao longo dos experimentos, observou-se uma situação complexa, visto que a radiação solar, um fator preponderante para degradação do pesticida em águas naturais, gera no meio aquoso um produto de degradação comprovadamente mais tóxico que o pesticida original, o paraoxon metílico. Outro produto de degradação, gerado apenas nas amostras expostas diretamente à radiação solar, foi o tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila, composto que não é comumente relatado na literatura da área.

## **2 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Considerando os resultados obtidos no presente experimento, propõem-se as seguintes realizações futuras:

- Teste de degradação com o paration metílico padrão, visando verificar se existe relação do uso da formulação com a geração do tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila no meio;
- Síntese e caracterização desse composto, visando obtenção de um padrão que auxilie na sua identificação analítica;
- Testes de degradação, visando verificar se esse composto é gerado em outros meios (solução com AHS, águas naturais entre outros);
- Realização de testes de toxicidade para o tiofosfato de dimetila e *p*-hidroxifenila.
- Testes de degradação do paration metílico, utilizando a água do rio em diferentes tampões de pH para observar o comportamento desse pesticida nessas condições, para verificar se a hipótese levantada no capítulo 4 está correta.

## CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, F.V. (2003) Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. Tese (Doutorado em Química) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 114p.
- Anderson, B.S., Hunt, J.W., Phillips, B.M., Nicely, P.A., Vlaming, de V., Connor, V., Richard, N., Tjeerdema, R.S. (2003) Integrated assessment of the impacts of agricultural drainwater in the Salinas River (California, USA). *Environmental Pollution*. 124: 523–532.
- Atkins, P.W. (1999) Físico-Química. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2 vol., 252p.
- Azevedo, D.A., Gerchon, E., Reis, E.O. (2004) Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 15 (2): 292-299.
- Azevedo, D.A., Lacorte, S., Vinhas, T., Viana, P., Barceló, D. (2000) Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gás chromatografic-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 879:13-26.
- Bachman, J., Patterson, H.H. (1999) Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: Kinetics and the influence of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*. 33: 874-881.
- Baird, C.(2002) Química Ambiental. 2. ed., Porto Alegre: Bookman, 622p.
- Balmer, M.E., Goss, K.U. e Schwarzenbach, R.P. (2000) Photolytic transformation of organic pollutants on soil surfaces – An experimental approach. *Environmental Science & Technology*, 34: 1240-1245.
- Bavcon, M., Trebse, P., Zupančič-Kralj, L. (2003) Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionization detector. *Chemosphere*. 50: 595-601.
- Brasil (1985) Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 329 de 02/09/85 publicado no Diário Oficial da União em 03/09/85.
- Brasil (1996) Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) Portaria Normativa nº 84/96, publicado no Diário Oficial da União em 15/10/96.
- Brasil (1998) Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde - Centro Nacional de Epidemiologia. Guia Brasileiro de Vigilância Epidemiológica. Brasília, 1998. 523p.

- Brasil (1999) Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, Resolução nº 06 de 14/10/99, publicado no Diário Oficial da União em 18/10/99.
- Brasil (2002) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2002. 197p.
- Brasil (2003) Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), Resultados Analíticos de 2002. Brasília, 2003.
- Brasil (2004) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2004. 328p.
- Brasil, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Monografias dos Agrotóxicos; [www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm) em 10/01/05 página mantida pela ANVISA.
- Buchholz, R.A. (1998) Principles of Environmental Management. 2 ed., New Jersey: Prentice-Hall Inc, 211p.
- Burrows, H.D., Canle, M., Santaballa, J.A., Steenken, S. (2002) Reaction pathways and mechanism of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 67: 71-108.
- Caldas, L.Q. de A., (2000) Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bupiridílicos e piretróides. Centro de controle de intoxicações de Niterói (UFF) – RJ. 40p.
- Campbell, S., David, M.D., Woodward, L.A., Li, Q.X. (2004) Persistence of carbofuran in marine sand and water. *Chemosphere*. 54: 1155-1161.
- Canadian Environmental Modeling Center (CEMC); <http://www.trentu.ca/cemc/models.html> em 01/2005 página mantida pelo centro de modelagem ambiental do Canadá.
- Castillo, M., Domingues, R., Alpendurada, M.F., Barceló, D. (1997) Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural waters using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta*. 353: 133-142.
- Chagas, C.M., Queiroz, M.E.L.R. de, Neves, A.A., Queiroz, J.H., Oliveira, T.T., Nagem, T.J. (1998) Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de Viçosa – MG. *Química Nova*, 22: 506-508.
- Comber, S.D.W. (1999) Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pesticide Science*. 55: 696-702.
- Comissão Europeia (2002) Diretório Geral de Saúde e proteção do consumidor, resultados da reunião de 18/10/02 a respeito da avaliação do paration metílico, SANCO/2665/01- final.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, 17 de março de 2005, publicada no Diário Oficial da União em 2005.

- D'amato, C., Torres, J. P. M., Malm, O. (2002) DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma Revisão. *Química Nova*, 25: 995-1002.
- Dannenberg, A., Pehkonen, S.O. (1998) Investigation of the heterogeneously catalyzed hydrolysis of organophosphorus pesticides, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46:325-334.
- Dimou, A.D., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. (2005) Metochlor photodegradation study in aqueous media under natural and simulated solar irradiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53:694-701.
- EPA (2002) Indirect photolysis screening test: sunlight photolysis in waters containing dissolved humic substances, Provisional Test Guidelines, 40 CFR ch. I, pt. 795.
- Farran, A., De Pablo, J., Barceló, D. (1988) Identification of organophosphorus Insecticides and their hydrolysis products by liquid chromatography in combination with UV and thermospray-mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography*. 455:163-172.
- Ferreira, C. M. (2001) Comercialização de Feijão no Brasil – 1990/99, Tese (Doutorado em Agronomia) – Piracicaba-SP, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP, 162p.
- Filizola, H.F., Ferracini, V.L., Sans, L.M.A., Gomes, M.A.F., Ferreira, C.J.A. (2002) Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 37(5): 659-667.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations; [www.fao.org](http://www.fao.org) em 01/2005 página mantida pela Organização das Nações Unidas (ONU).
- Futino, A.M.; Silveira, J.M.J.F. (1991) A indústria de defensivos agrícolas no Brasil. *Agricultura em São Paulo*, São Paulo, 38: 1-44. Apud Zavatti, L.M.S. e Abakerli, R.B. (1999) Resíduos de Agrotóxicos em Frutos de Tomate, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 34 (3): 473-480.
- Garbin, J. R., Simões, M.L., Silva, W.T.L. da, Milori, D.M.B.P, Martin-Neto, L. (2003) Avaliação dos mecanismos de atuação dos ácidos húmicos na fotólise de reíduos de pesticidas em água. CD-ROM do V Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Curitiba-PR.
- Haag, W.R., Hoigne, J., Gassman, E., Braun, A.M. (1984) Singlet oxygen in surface waters — Part II: Quantum yields of its production by some natural humic materials as a function of wavelength. *Chemosphere*. 13: 641-650
- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Laboratório de Ozônio. Ministério da Ciência e Tecnologia.; [www.dge.inpe.br/ozonio/raiacauvb.htm](http://www.dge.inpe.br/ozonio/raiacauvb.htm) em 08/08/2006 página mantida pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

- Kammerbauer, J., Moncada, J. (1998) Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. *Environmental Pollution*. 103:171-181.
- Lartiges, S.B., Garrigues P.P. (1995) Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environmental Science & Technology*. 29: 1246-1254.
- Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 4.074/02, no seu Artigo 2º, Inciso I.
- Lenardão, E. J., Freitag, R. A., Dabdoub, M. J., Batista, A. C. F., Silveira, C. C. (2003) "green chemistry" – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*. 26(1): 123-129.
- Lewis, K.A.; Newbold, M.J. e Tzilivakis, J. (1999), Developing an emissions inventory from farm data. *Journal of Environmental Management*, 55: 183-197.
- Mansour, M., Feicht, E.A, Behecti, A., Schramm K-W. e Kettrup, A. (1999) Determination photostability of selected agrochemicals in water and soil. *Chemosphere*, 39: 575-585.
- Mansour, M., Feicht, E.A., Behecti, A., Scheunert, I. (1997) Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere*. 35: 39-50.
- Martins, P.R. (2000) Trajetórias tecnológicas e meio ambiente: a indústria de agroquímicos/trangênicos no Brasil. Tese (Doutorado em Ciências Sociais) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 345p.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; [www.agricultura.gov.br/imagens/mapa/estatisticas/05.06.xls](http://www.agricultura.gov.br/imagens/mapa/estatisticas/05.06.xls) em 08/08/2006 página mantida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
- Nist-69 (2005); <http://webbook.nist.gov/chemistry> em 08/08/2006.
- Noblet, J.A., Smith, L.A., Suffet, I.H. (1996) Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the biotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44: 3685-3693.
- Panadés, R.; Ibarz, A. e Espulgas S. (2000) Photodecomposition of Carbendazin in Aqueous Solutions. *Water Research*, 34: 2951-2954.
- Pañuela, G.A., Barceló, D. (1998) Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*. 823: 81-90.
- Patrick, G.L. (2001) An introduction to medicinal chemistry. 2 ed. New York: Oxford University Press.

- Pedlowski, M. A., Aquino, S. L., Canela, M. C., Silva, I. L. A. da (2004) Analisando as conseqüências ambientais e para a saúde humana da utilização de agrotóxicos num assentamento de reforma agrária no norte fluminense. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, E5-3, Florianópolis, SC.
- Pehkonen, S.O., Zhang, Q., (2002) The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(1), 17-72.
- Perdue, E.M., Wolfe, N.L. (1982) Modifications of pollutant hydrolysis kinetics in the presence of humic substances. *Environmental Science & Technology* 16: 847-852.
- Prata, F. (2002) Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. Tese (Doutorado em Agronomia) – Piracicaba-SP, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP, 161p.
- Prosen, H., Zupancic-Kralj, L. (2005) Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. *Environmental Pollution*. 133; 517-529.
- Racke, K.D., Steele, K.P., Yoder, R.N., Dick, W.A., Avidov, E. (1996) Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44: 1582-1592.
- Santos, F.F., Rezende, M.O.O. (2002) Influência do meio químico reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. *Química Nova*. 25:53-58.
- Silva, F. C.; Cardeal, Z. L. e Carvalho, C. R. (1999) Determinação de pesticidas organofosforados em água usando microextração em Fase sólida e GCAR-EM. *Química Nova*, 22: 197-1999.
- Sindicato Nacional da Industria de Produtos para a Defesa Agrícola (SINDAG); [www.sindag.com.br/upload/consumo-mundial/.xls](http://www.sindag.com.br/upload/consumo-mundial/.xls) em 25/02/2003 página mantida pelo SINDAG.
- Syngenta; [www.syngenta.pt/qualidade\\_regras.asp](http://www.syngenta.pt/qualidade_regras.asp) em 10/2006 página mantida pela Syngenta.
- Vialaton, D., Richard, C. (2002) Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions. *Aquatic Sciences*. 64: 207-215.
- Wolfe, N.L., Mingelgrin, U.; Miller, G.C. (1990) Abiotic Transformations in water, sediments and soil. In: Cheng, H.H. (ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America. P. 103-168.

- Wolfe, N.L., Paris, D.F., Steen, W.C., Baughman G.L. (1980) Correlation of microbial degradation rates with chemical structure. *J. Environ. Sci.* 14:1143-1144. Apud Wolfe, N.L., Mingelgrin, U.; Miller, G.C. (1990) Abiotic Transformations in water, sediments and soil. In: Cheng, H.H. (ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America. P. 103-168.
- Worthing, C.R. (1979) *The Pesticide Manual* 6. ed. British Crop Protection. Lavenham Press, Lavenham. Apud Ragnarsdottir, K.V. (2000) Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. *Journal of the Geological Society*, London. 157: 859-876.
- Zamy, C., Mazellier, P., Legube, B. (2004) Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions. *Water Research*. 38: 2305-2314.
- Zavatti, L.M.S., Abakerli, R.B. (1999) Resíduos de Agrotóxicos em Frutos de Tomate, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 34 (3): 473-480.
- Zeep, R. G., Schiotzhaue, P. F., Slnk, R.M. (1985) Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. *Environmental Science & Technology*. 19 (1), 74-81.
- Zepp, R.G., Cline, D.M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Current Research*. 11(4):359-366.

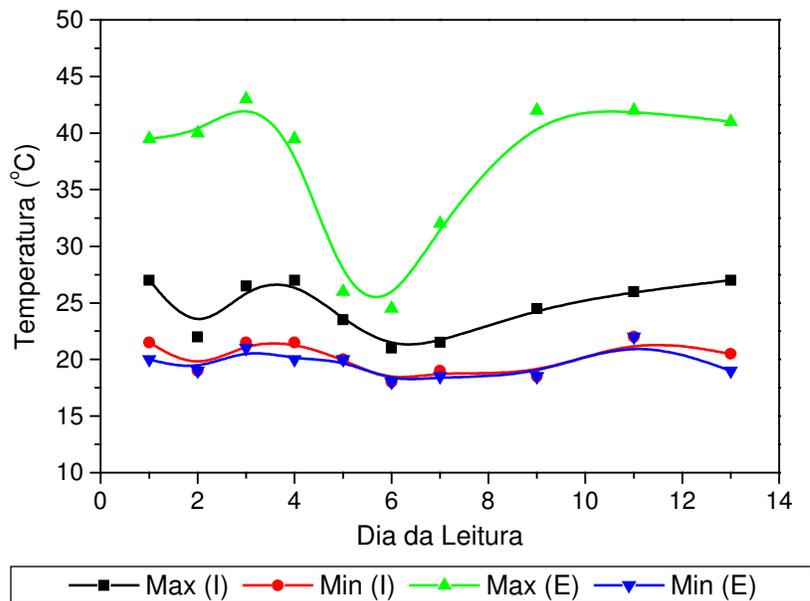
## ANEXOS

### 1. Anexo 1 – Dados meio SOB

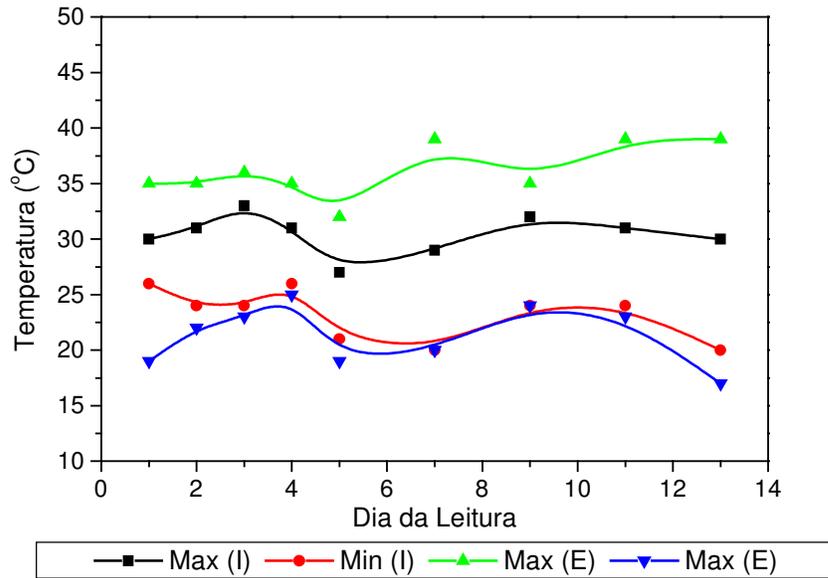
**Finalidade:** Meio de cultura nutricionalmente rico, originalmente desenvolvido para o cultivo de cepas transformadas de *Escherichia coli*.

**Princípios:** Meio composto de peptona, extrato de levedura, cloreto de sódio, cloreto potássio e sulfato de magnésio. A peptona e o extrato de levedura fornecem fatores de crescimento. O cloreto de sódio e o cloreto de potássio fornecem os íons essenciais. O sulfato de magnésio constitui fonte de íons de magnésio necessários em várias reações enzimáticas, incluindo replicação do DNA.

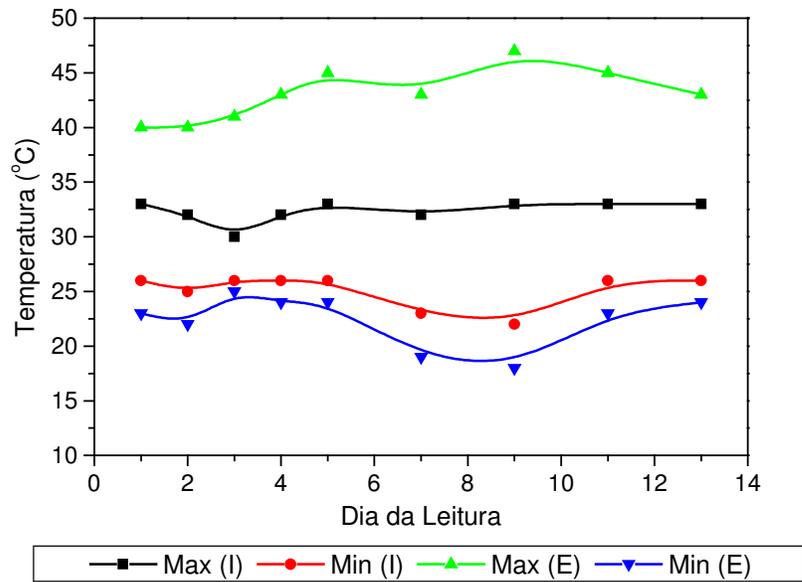
### 2. Anexo 2 - Dados de temperaturas máximas e mínimas determinadas ao longo dos experimentos 2, 3 e 4



**Figura 38:** Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 2



**Figura 39:** Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 3



**Figura 40:** Temperaturas máximas e mínimas da água (interno – I) e do ambiente (externo – E) ao longo do experimento 4