

Efeitos da cloração do clorpirifós após tratamento convencional da água: análise de resíduos e inibição da acetilcolinesterase

T.T.M. Souza^{1*}; R.O. Costa²

^{1,2}Instituto Federal Fluminense – Campus Campos-Centro.

**taynaramanhaes@hotmail.com*

Resumo

Agrotóxicos quando em água, podem causar diversos danos aos seres vivos. No sistema nervoso, os danos podem estar ligados à inibição da enzima acetilcolinesterase. Assim, torna-se uma preocupação se os sistemas de tratamento de água removem esses poluentes. Então, o objetivo deste trabalho foi investigar se o tratamento de água convencional remove o agrotóxico clorpirifós e, quais efeitos a etapa de cloração tem na remoção e na atividade acetilcolinesterase. Após o processo de simulação de tratamento de água, as amostras coletadas depois dos processos de filtração e cloração foram quantificadas por cromatografia gasosa e submetidas a análise de inibição da acetilcolinesterase. Observou-se que o tratamento convencional não removeu este agrotóxico de forma eficaz e que, a etapa de cloração gerou um subproduto mais tóxico que o agrotóxico de origem, pois inibiu a atividade da enzima acetilcolinesterase. Portanto, são necessárias etapas avançadas no tratamento de água para remoção deste composto.

Palavras-chave: Agrotóxico, Água, Clorpirifós.

1. Introdução

O uso indiscriminado de agrotóxicos para acelerar a produção de alimentos, especialmente nos países em desenvolvimento, tem resultado na contaminação das águas naturais, promovendo sérias ameaças ao meio ambiente em muitas partes do mundo ^[1].

O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, utilizando aproximadamente 20% do total mundial^[2]. Em 2014 havia 317 ingredientes ativos, com consumo de aproximadamente 500 mil toneladas^[3].

A exposição aguda aos agrotóxicos pode levar à morte ou doença grave^[4]. A exposição crônica aos agrotóxicos pode prejudicar a função de diferentes órgãos do corpo, incluindo os sistemas endócrino, nervoso, renal, imunológico, reprodutivo, respiratório e cardiovascular^[5].

O clorpirifós é um inseticida, pouco tóxico e da classe dos organofosforados. Segundo relatório do IBAMA, o clorpirifós foi o quinto agrotóxico mais vendido no Brasil, com um total de mais de 16 mil toneladas^[3]. Após a oxidação da ligação P=S deste agrotóxico, forma-se o clorpirifós-oxon (CPO), que confere a este metabólito maior potencial de inibição da enzima acetilcolinesterase, sendo este responsável pela maioria das fatalidades ocorridas com este agrotóxico^[6]. Outro subproduto é o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), derivado da hidrólise do clorpirifós ou do CPO. Este composto não apresenta neurotoxicidade, porém é mais persistente que o clorpirifós, tendo um fator limitante para a completa mineralização em ambientes aquáticos ^[7].

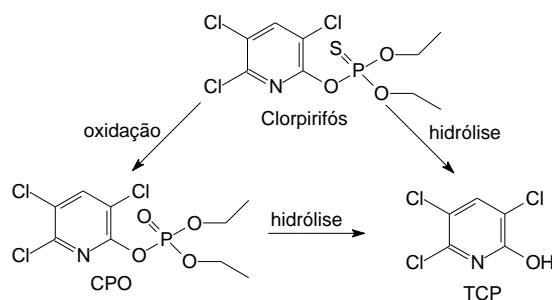


Figura 1. Principais metabólitos do clorpirifós

Segundo Albuquerque e colaboradores^[2], diversos agrotóxicos têm sido encontrados em águas superficiais brasileiras, dentre os principais encontra-se o clorpirifós, no qual estava em concentração acima do tolerável para os ambientes aquáticos. Aliado a este fato, sabe-se dos diversos problemas relacionados aos agrotóxicos e aos danos causados à saúde humana. Dentro desta perspectiva, é imprescindível verificar se as estações de tratamentos de águas convencionais brasileiras possuem a capacidade de remover este poluente da água a níveis que não sejam prejudiciais à saúde humana e verificar a toxicidade da água ao longo do processo de acordo com a atividade da enzima acetilcolinesterase.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

- Água sintética
- Solução de sulfato de alumínio
- Solução de hidróxido de cálcio
- Solução de ácido clorídrico
- Equipamento *Jar Test*
- Turbidímetro
- Colorímetro
- pHmetro
- Equipamento *Manifold*
- Cromatógrafo a gás

2.2. Metodologia

• Determinação das condições operatórias ótimas para o *Jar Test*

Os testes foram realizados com a água sintética mencionada anteriormente, usando o equipamento de *Jar Test*, com a finalidade de obter a condição ideal de remoção de turbidez e cor da água de estudo. Então, foi variado o par de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação”.

Para propiciar a coagulação da água foi utilizada solução a 1% m/v de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ P.A.), e para a correção do pH foram utilizadas as soluções de ácido clorídrico (HCl) 1% v/v e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 0,5% m/v^[8].

Testes de bancada foram efetuados em triplicata, utilizando o método do *Jar test*, para reproduzir os sistemas de tratamento de água convencionais que são usados para produzir água potável: coagulação-floculação e sedimentação, seguido por filtração. O agrotóxico foi adicionado à água de estudo (com pH corrigido de acordo com o valor ideal encontrado) em concentração de 0,48 mg L⁻¹, sendo sua remoção verificada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM).

• Método de análise para quantificar os agrotóxicos

O método de análise que foi utilizado para quantificar os agrotóxicos foi baseado na extração/concentração dessa substância por intermédio da extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), técnica que vem sendo intensamente utilizada com essa finalidade^[9], com posterior quantificação por CG-EM.

3. Resultados e Discussão

3.1 Condições operatórias ótimas para o *Jar Test*

Diante dos testes realizados, conclui-se que as condições ótimas para o tratamento de 1 litro de água sintética foi de 20mL de solução 1% m/v de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 15mL de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que gerou turbidez de 0,25 NTU e cor 0,0 uH. Portanto estes foram os parâmetros utilizados no para a realização do teste de remoção de agrotóxico na amostra de água sintética de 100 NTU.

3.2 Remoção do Clorpirifós

Após a realização do tratamento convencional de água o agrotóxico clorpirifós não foi totalmente removido. Esse resultado pode ser analisado na tabela 1 que mostra que a porcentagem de clorpirifós removida na água foi relativamente baixa.

Tabela 1. Teste de remoção dos agrotóxicos em água sintética de turbidez com 100NTU –
Concentração inicial do clorpirifós: 0,48 ppm

Clorpirifós após filtração	43,75 ± 0,90
Clorpirifós após Cloração	62.94 ± 0.77

Desta forma é necessário destacar que os agrotóxicos são prejudiciais para a saúde. Assim, o consumo de água contaminada por estes compostos pode gerar diversos efeitos que variam de acordo com o princípio ativo dessas substâncias. Dentre dos efeitos tem-se: dores de cabeça, irritabilidade, problema no fígado, anemia, entre outros^[10].

3.3 Inibição da enzima acetilcolinesterase

Observa-se que após a cloração, a atividade da enzima acetilcolinesterase se comparada ao processo após a filtração, decai pela metade, indicando a formação de subproduto mais tóxico que o parental. Deste modo, apesar do processo de cloração apresentar um aumento de remoção do agrotóxico, conforme observado na tabela 1, a água tornou mais tóxica. Sabe-se que a oxidação dos organofosforados pela cloração, geram produtos mais tóxicos, os oxons, que possuem a capacidade de inibir a enzima AChE de forma mais eficiente, ou seja, gerar um dano ao sistema nervoso^[11].

4. Conclusões

Diante dos resultados é possível concluir que o tratamento convencional de água não é capaz de remover com eficiência o agrotóxico clorpirifós da água. Este resultado permite concluir que, uma água contaminada por clorpirifós após o tratamento de Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional continua contaminada, ou seja, pode gerar danos a saúde de quem a consome.

Assim é necessária que haja uma busca de um método eficiente para remover os agrotóxicos na água que sai do ETA, para evitar danos à saúde dos consumidores. Portanto o presente projeto busca solucionar este problema através de um método capaz de remover o agrotóxico da água de forma eficiente e, conseqüentemente, prevenindo possíveis doenças a quem irá consumir esta água tratada.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Rafael de Oliveira Costa que possibilitou que eu tivesse esta experiência de pesquisa e pela oportunidade de participar do seu projeto de iniciação científica.

Agradeço ao PIBIC (CNPq) por possibilitarem a execução do trabalho.

Agradeço a Professora Maria Cristina Canela Gazotti da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), que disponibilizou os equipamentos e materiais para a realização da extração em fase sólida e quantificação das substâncias por cromatografia gasosa.

Referências

- [1] SIVAGAMI, K.; Krishna, R. R.; SWAMINATHAN, T. Photo catalytic degradation of pesticides in immobilized bead photo reactor under solar irradiation. *Solar Energy*, v.103, p. 488-493, 2014.
- [2] ALBUQUERQUE et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science Processes and Impacts*: v.18, 2016, p. 779-787.
- [3] BRASIL, IBAMA – Ministério do Meio Ambiente. *Relatórios de comercialização de agrotóxicos*. Brasília, 2016.
- [4] WHO – World Health Organization. *Public health impact of pesticides used in agriculture*. Geneva, 1990.
- [5] MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*: v. 268, 2013, p. 157–177.
- [6] FLASKOS, J. The developmental neurotoxicity of organophosphorus insecticides: A direct role for the oxon metabolites. *Toxicology Letters*: v. 209, 2012, p. 86–93.
- [7] CHISHTI, Z. et al. Microbial degradation of chlorpyrifos in liquid media and soil. *Journal of Environmental Management*: v. 114, 2013, p. 372-380.
- [8] BRASIL, Fundação Nacional de Saúde. *Manual prático de análise de água*. 3ª ed. rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2009.
- [9] CASTILLO, M. et al. 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*: v. 353, 1997, p. 133-142.
- [10] FERNANDES NETO, Maria de Lourdes; SARCINELLI, Paula de Novaes. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.
- [11] LI, W. et al. Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts. *Water Research*: v. 105, 2016, p. 1-10.