

## II-189 - USO DE SISTEMAS ALAGADOS CONSTRUÍDOS NA REMOÇÃO DO INSETICIDA CLORPIRIFÓS

**Tamara Daiane de Souza** <sup>(1)</sup>

Engenheira Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Recursos Hídricos e Ambientais pela Universidade Federal de Viçosa (DEA/UFV). Doutoranda em Recursos Hídricos e Ambientais no DEA/UFV.

**Alisson Carraro Borges**

Professor da Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Engenharia Agrícola.

**Antonio Teixeira de Matos**

Professor da Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Engenharia Agrícola.

**Ann Honor Mounteer**

Professora da Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Engenharia Civil.

**Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz**

Professora da Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Química.

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Departamento de Engenharia Agrícola, Avenida Peter Henry Rolfs, s/n, Campus Universitário, Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - CEP: 36570-900 - Brasil - Tel: (31) 8556-3774 - e-mail: [tamara.souza@ufv.br](mailto:tamara.souza@ufv.br)

### RESUMO

O uso de pesticidas em áreas agrícolas auxilia o elevado nível de produção bem como otimizar o uso da terra. Entretanto, estes compostos podem proporcionar efeitos adversos quando alcançam os recursos hídricos, dada sua elevada toxicidade. O estudo proposto teve como objetivo avaliar a capacidade de remediação de água contendo o inseticida clorpirifós, por meio de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial cultivados com as espécies *Polygonum punctatum*, *Cynodon spp.* e *Mentha aquatica* com tempo de detenção hidráulica de 24 h. A eficiência do sistema foi baseada na redução da concentração e toxicidade da água contaminada, sendo a concentração inicial do clorpirifós de 1 mg.L<sup>-1</sup> para todos os sistemas. Os resultados mostraram que os sistemas alagados construídos estudados apresentaram elevado potencial de remoção do inseticida clorpirifós, com eficiência maior que 99% de remoção sob tempo de retenção de 24 h. Os testes ecotoxicológicos agudos qualitativos mostraram que apesar da elevada remoção do contaminante, os efluentes dos sistemas sem vegetação, cultivado com menta e capim tifton apresentaram-se tóxicos ao organismo teste. O efluente do sistema cultivado com erva de bicho não apresentou toxicidade aguda e possibilitou remoção de 85% da toxicidade com relação à água afluente ao sistema. Deste modo, os ensaios ecotoxicológicos com os efluentes dos sistemas alagados construídos estudados, mostraram-se como alternativa promissora na complementação de análises físicas e químicas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de efluentes, Wetlands construídas, Biorremediação, Pesticidas.

### INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas em áreas agrícolas é indispensável para manter o elevado nível de produção bem como otimizar o uso da terra. Entretanto, estes compostos podem proporcionar efeitos adversos quando alcançam os recursos hídricos, dada sua elevada toxicidade (Karpuzcu et al., 2013).

Em muitas pesquisas tem se verificado o sucesso do uso de sistemas alagados construídos (SACs) como alternativa de baixo custo no tratamento de águas residuárias (Matos et al., 2009, Fia et al., 2011), incluindo água de escoamento superficial (Mustafa et al., 2008; Maillard et al., 2011).

Os SACs são sistemas artificiais que consistem em lagoas ou canais, nos quais são cultivadas macrófitas ou plantas com boa adaptação a ambientes alagados. São compostos por quatro compartimentos principais: plantas, meio suporte (solo ou outros materiais), biomassa microbiana (biofilme) e uma fase aquosa carregada com contaminantes. Assim, a depuração da água se dará por meio do sistema solo-plantas-microrganismos e radiação solar funcionando como reatores (Brasil et al., 2007). Em geral, os mecanismos envolvidos, são:

filtração no meio suporte e no biofilme, degradação microbiana da matéria orgânica, absorção de nutrientes pelas plantas, adsorção no meio suporte e fotodecomposição (Matos et al., 2009; Dordio, et al., 2007).

Este tipo de tratamento apresenta como vantagens o relativo baixo custo de instalação e operação, pouca tecnificação no processo, baixa exigência de manutenção e fácil operação. Assim, os SACs oferece uma relação custo/benefício atraente, apresentando-se como boa alternativa às tecnologias convencionais para a eliminação de diversas contaminantes de interesse agroindustrial.

No contexto da biorremediação de pesticidas em água, tão importante quanto sua quantificação e análise da eficiência do tratamento, é a avaliação da redução da toxicidade proporcionada pelo sistema. Fernández-Alba et al. (2001) descrevem que a toxicidade de um contaminante é a resposta biológica que ele provoca. Estes autores também apontam que a relação concentração vs. toxicidade de pesticidas, geralmente, é não linear. Deste modo, os ensaios toxicológicos é uma excelente ferramenta para auxiliar na tomada de decisão com relação à introdução de contaminantes em corpos hídricos de modo a não prejudicar a biota aquática.

Deste modo, o estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remediação de água sintética contendo o inseticida clorpirifós, por meio de sistemas alagados construídos, cultivados com as espécies *Polygonum punctatum*, *Cynodon* spp. e *Mentha aquatica*. A eficiência do sistema foi analisada em termos de concentração e de toxicidade da água contaminada com o clorpirifós.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados quatro sistemas alagados construídos (SACs) operando com escoamento subsuperficial horizontal em escala piloto. Para avaliação da redução da toxicidade da água contendo o inseticida clorpirifós, testou-se 3 unidades contendo vegetação e um testemunha, não vegetado. Os SACs foram constituídos por recipientes do fabricados em polietileno de alta densidade (PEAD). Cada unidade possuía dimensões internas de 0,35 m de altura, 0,5 m de largura e 2,0 m de comprimento, totalizando uma área superficial de 1,0 m<sup>2</sup> e volume total de 350 L. Os SACs foram preenchidos com brita “número zero” até a altura de 0,30 m, deixando-se uma borda livre de 0,05 m. O nível de água foi mantido a 0,05 m abaixo da superfície do material suporte. A água contaminada era bombeada com auxílio de bombas dosadoras para o interior do sistema, sendo a vazão definida pelo tempo de retenção hidráulica (TRH). A vazão era aferida uma vez por dia, e quando necessário, realizava-se o ajuste da mesma.

As quatro unidades experimentais que constituíam o sistema foram: SAC<sub>C</sub> (testemunha sem vegetação); SAC<sub>T</sub> (cultivado com capim tifton 85 (*Cynodon* sp.)); SAC<sub>M</sub> (cultivado com menta (*Mentha aquatica*)); e SAC<sub>E</sub> (cultivado com erva de bicho (*Polygonum punctatum*)). Após a construção das unidades de tratamento e implantação das espécies vegetais, todos os sistemas receberam, por 30 dias, esgoto sanitário diluído (proporção de 25% esgoto e 75% água), visando o completo estabelecimento da vegetação e formação do biofilme no substrato, sendo, posteriormente, iniciados os tratamentos específicos.

A solução contaminada com o pesticida foi formulada adicionando-se o inseticida comercial Clorpirifós Lorsban 480 BR à água tratada, de modo a obter uma concentração final de 1,0 mg L<sup>-1</sup> do princípio ativo. Para o tratamento da água contendo o clorpirifós, adotou-se tempo de retenção hidráulica (TRH) de 24 h. Foram realizados três ciclos de análise, cada um configurando uma repetição do experimento.

A separação do pesticida organofosforado clorpirifós da água foi realizada de acordo com o método proposto por Vieira et al. (2007) denominada Extração Líquido-Líquido e Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT). A análise dos extratos orgânicos, para a quantificação do clorpirifós, foi realizada em um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu modelo GC-2014 com detecção por captura de elétrons (CG/DCE), auto injetor AOC-20i. As corridas foram gerenciadas pelo software Shimadzu GC solution.

Para realização do teste ecotoxicológico agudo qualitativo, utilizou-se a espécie *Daphnia similis*. Seguiu-se o método proposto pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT que normatizou o teste por meio da NBR 12.713 (ABNT, 2009).

Neste procedimento, as amostras coletadas afluente e efluente aos SACs foram testadas baseando-se na exposição de neonatos de *Daphnia similis*, de 6 a 24 horas de idade, além de frascos controle (sem adição de

amostra). Para cada teste foi observada a imobilidade e a mortalidade dos indivíduos após o período de exposição de 48 h. A partir dos dados de imobilidade e mortalidade dos organismos, procedeu-se a análise estatística dos dados de acordo com o proposto pela EPA (2002), sendo a normalidade verificada pelo teste Shapiro-Wilk e a homogeneidade das variâncias pelo teste F. Como nenhuma das amostras apresentou normalidade e homogeneidade conjuntamente, o teste não paramétrico de Wilcoxon foi aplicado para comparação dos resultados do controle com os contendo a água contaminada por meio do software SigmaPlot 11.0. O resultado do teste qualitativo é expresso como tóxico ou não tóxico. Quando a percentagem de imobilidade na amostra foi significativamente maior que o controle ( $p \leq 0,05$ ), caracterizou-se a mesma como “tóxica” e quando não houve diferença significativa “não tóxica”. Adicionalmente, foi determinada a redução da toxicidade proporcionada pelo tratamento, analisando a mortalidade/imobilidade dos organismos na água afluyente e efluente ao tratamento, utilizando-se a Equação 1.

$$\text{Redução Toxicidade (\%)} = \left(1 - \frac{M_{\text{efluente}}}{M_{\text{afluente}}}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que

$M_{\text{efluente}}$  – mortalidade/imobilidade dos indivíduos na amostra efluente ao SAC

$M_{\text{afluente}}$  – mortalidade/imobilidade dos indivíduos na amostra afluyente ao SAC.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de quantificação por cromatografia gasosa utilizado apresentou limite de detecção de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Nas amostras em que não foi possível a identificação do pico referente ao inseticida clorpirifós, assumiu-se sua concentração igual ao limite de detecção para a análise estatística dos dados, ou seja, igual a  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ , assim como no trabalho de Matamoros et al. (2007). Portanto, nestes casos, a eficiência alcançada é maior que 99%, uma vez que a concentração do clorpirifós na água afluyente é de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Para o tempo de retenção de 24 horas, todos os SACs estudados apresentaram eficiência de remoção maior que 99% de clorpirifós, tal como pode ser verificado na Tabela 1.

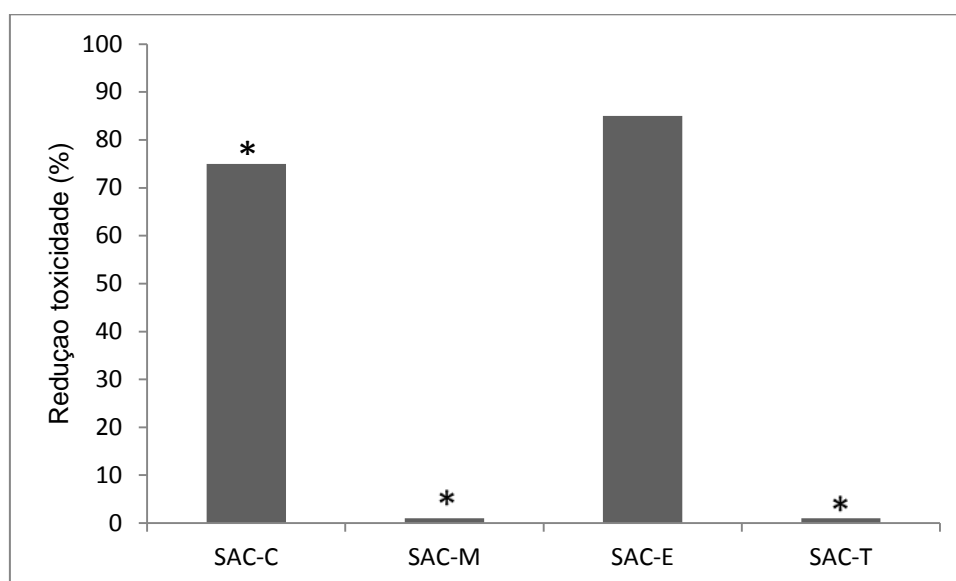
**Tabela 1: Eficiência de remoção do clorpirifós (%) nos SACs estudados.**

SAC	SAC <sub>C</sub>	SAC <sub>M</sub>	SAC <sub>T</sub>	SAC <sub>E</sub>
Eficiência	>99	>99	>99	>99

Para os ensaios padronizados qualitativos de toxicidade aguda do clorpirifós na água afluyente, cuja concentração foi de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  do inseticida, observou-se alta toxicidade, havendo morte de 100% dos organismos imediatamente após exposição. Esta toxicidade é provavelmente ligada à inibição da enzima acetilcolinesterase causada pela ação do clorpirifós (Barata et al., 2004; Caceres et al., 2007).

Para as amostras efluentes, pode ser observada na Figura 1 a redução média de toxicidade para cada sistema alagado construído.

Nota-se que para os sistemas cultivados com menta, capim tifton 85 e também para o SAC não vegetado, no tempo de retenção de 24 h, as amostras permaneceram tóxicas, sendo que nos dois primeiros manteve-se com 100% de toxicidade. A concentração do clorpirifós nestas amostras é inferior a  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Todavia, dada à sensibilidade destes organismos, existem diversos outros fatores que possivelmente levaram a tal resultado. Os que potencialmente podem ter atuado neste caso são: concentração de substâncias tóxicas à *Daphnia*, como nitratos, nitritos, amônia, sódio, cloro, ácidos orgânicos e até microrganismos patogênicos. A presença de algum destes fatores é proveniente do esgoto sanitário aplicado no início do tratamento, que pode ter levado a liberação de alguma(s) destas substâncias.



**Figura 1: Resultados médios do teste de toxicidade das amostras após tratamento nos SACs, em que \* representa diferença significativa com o teste controle, sem adição de amostra ( $p < 0,05$ ), caracterizando estas amostras como tóxicas. SAC-C sem vegetação; SAC-M cultivado com menta; SAC-E cultivado com erva de bicho e SAC-T cultivado com capim tifton 85.**

Outra possibilidade é a presença do principal composto de degradação do clorpirifós, o TCP. Em estudo realizado por Karpuzcu et al. (2013), avaliando a degradação do clorpirifós em sistemas alagados construídos, constatou-se que o TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinol) possui elevado potencial de formação nestes sistemas, em que a degradação microbiana é favorecida. (Caceres et al. (2007), em análise da toxicidade do clorpirifós e TCP para *Daphnia carinata*, constataram que o TCP é expressivamente mais tóxico às *Daphnia* spp. que o clorpirifós, indicando que este pode ter influenciado a toxicidade, mesmo verificando-se a elevada remoção do poluente original, o clorpirifós.

Observa-se que o SAC cultivado com erva de bicho propiciou redução de toxicidade de 85%, sendo que as amostras efluentes não apresentaram toxicidade aguda ao organismo teste. Este resultado torna a cultura erva de bicho promissora no uso sistemas alagados construídos na remoção no inseticida clorpirifós.

Assim, ensaios ecotoxicológicos com efluentes de sistemas alagados construídos mostram-se como alternativa promissora na complementação de análises físicas e químicas. Para a biorremediação de pesticidas, estes ensaios são extremamente úteis, uma vez que seus compostos de degradação podem apresentar maior toxicidade que o composto inicial, como é o caso do clorpirifós, indicando que apenas a análise quantitativa do pesticida em questão não é suficiente para concluir a respeito do impacto ambiental.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Todos os sistemas alagados construídos estudados apresentaram elevado potencial de remoção do inseticida clorpirifós, com eficiência maior que 99% de remoção sob tempo de retenção de 24 h.

Os testes ecotoxicológicos agudos qualitativos mostraram que apesar da elevada remoção do contaminante, os efluentes dos sistemas sem vegetação, cultivado com menta e capim tifton apresentaram-se tóxicos ao organismo teste. O efluente do sistema cultivado com erva de bicho não apresentou toxicidade aguda e possibilitou remoção de 85% da toxicidade com relação à água afluente ao sistema. Deste modo, os ensaios ecotoxicológicos com os efluentes dos sistemas alagados construídos estudados, mostraram-se como alternativa promissora na complementação de análises físicas e químicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, NBR 12.713; 23 p., 2009.
2. BARATA, C.; SOLAYAN, A.; PORTE, C. Role of B-esterases in assessing toxicity of organophosphorus (chlorpyrifos, malathion) and carbamate (carbofuran) pesticides to *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol*, v. 66, n. 2, p. 125-139, 2004.
3. BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Typha* sp.) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 266-272, 2007.
4. CACERES, T.; HE, W. X.; NAIDU, R.; MEHARAJ, M. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water. *Water Research*, v. 41, n. 19, p. 4497-4503, 2007.
5. DORDIO, A. V.; TEIMÃO, J.; RAMALHO, I.; CARVALHO, A. J. P.; CANDEIAS, A. J. E. Selection of a support matrix for the removal of some phenoxyacetic compounds in constructed wetlands systems. *Science of the Total Environment*, v. 380, p. 237-246, 2007.
6. EPA, E. P. A. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. EPA-821-R-02-013; 350 p., 2002.
7. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GUIL, L. H.; LÓPEZ, G. D.; CHISTI, Y. Toxicity of pesticides in wastewater: a comparative assessment of rapid bioassays. *Analytica Chimica Acta*, v. 426, p. 289-301, 2001.
8. FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; FIA, R.; LAMBERT, T. F.; MATOS, M. P. Remoção de nutrientes por *Typha* latifolia e *Cynodon* spp. cultivadas em sistemas alagados construídos. *Ambi-Agua*, v. 6, n. 1, p. 77-89, 2011.
9. KARPUZCU, M. E.; SEDLAK, D. L.; STRINGFELLOW, W. T. Biotransformation of chlorpyrifos in riparian wetlands in agricultural watersheds: implications for wetland management. *J Hazard Mater*, v. 244-245, p. 111-120, 2013.
10. MAILLARD, E.; PAYRAUDEAU, S.; FAIVRE, E.; GRÉGOIRE, C.; GANGLOFF, S.; IMFELD, G. Removal of pesticide mixtures in a storm water wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 2317-2324, 2011.
11. MATAMOROS, V.; PUIGAGUT, J.; GARCIA, J.; BAYONA, J. M. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening. *Chemosphere*, v. 69, n. 9, p. 1374-1380, 2007.
12. MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; LO MONACO, P. A. V. Capacidade extratora de diferentes espécies vegetais cultivadas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias da suinocultura. *Revista Ambiente e Água*, v. 4, n. 2, p. 31-45, 2009.
13. MUSTAFA, A.; SCHOLZ, M.; HARRINGTON, R.; CARROLL, P. Long-term performance of a representative integrated constructed wetland treating farmyard runoff. *Ecological Engineering*, v. 35, n. 5, p. 779-790, 2009.
14. VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.