

REDUÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DO HERBICIDA ROUNDUP ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE UV/H₂O₂

¹Marina Izídio, ¹Rafael Batista Corrêa, ¹Marcelo Rodrigues de Holanda, ¹Hélcio José Izário Filho, ¹André Luís de Castro Peixoto, ¹Oswaldo Luiz Cobra Guimarães

*Grupo de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Modelagem Matemática
Departamento Básico – Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Universidade de São Paulo
(USP)
Estrada Municipal do Campinho, S/Nº, CEP 12.602-810, Bairro Campinho, Lorena, SP
Tel. (12) 3159-5117*

oswaldocobra@debas.eel.usp.br

Resumo- O glifosato (comercializado com o nome de Roundup) é um herbicida de amplo espectro, muito utilizado na produção agrícola, apresentando elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas. Considerando a ampla aplicação do glifosato, reveste-se de considerável importância o estudo de técnicas de degradação do efluente gerado em sua fabricação. O presente trabalho tem por objetivo o estudo da Demanda Química de Oxigênio do herbicida Roundup, com princípio ativo denominado glifosato, através da utilização da ação combinada de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. A matriz experimental teve como variáveis de entrada o volume de peróxido de hidrogênio, a temperatura e o pH do meio reacional, sendo os experimentos realizados em reator plug flow com lâmpada de mercúrio de 21 W.

Palavras-chave: Roundup, Glifosato, H₂O₂/UV, Demanda Química de Oxigênio

Área do Conhecimento:

Introdução

Em função da demanda de produtos agrícolas, o comércio mundial de herbicidas cresce a cada dia e, portanto, grandes quantidades de efluentes são gerados em seus processos de produção.

Mesmo com o desenvolvimento de produtos transgênicos, que são resistentes a algumas pragas, o uso de herbicidas ainda é destacado, dentre eles, os que possuem como princípio ativo o glifosato, uma espécie de "mata-tudo", com amplo espectro de destruição de ervas daninhas.

Amarante Juniro et al (2002) realçam que três tipos de glifosato vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados por Monsanto e vendido como Round-up), e glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta). Seja como sal de amônio ou sódio, glifosato é um organofosfato que não afeta o sistema nervoso da mesma maneira que outros organofosforados (em geral inseticidas, inibidores da enzima colinesterase). Apesar do glifosato ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após o uso prolongado do herbicida.

O glifosato tem apresentado diferentes respostas com relação aos microrganismos. Nenhum efeito do glifosato foi observado na microbiota de fungos e actinomicetos (WARDLE & PARKINSON, 1991). O número de bactérias lignocelulolíticas aumentou na presença de

glifosato em solos cultivados e não cultivados (BEZBARVAH et al., 1995). As bactérias aumentaram temporariamente em 20 µg.g⁻¹ e 200 µg.g⁻¹ de glifosato, enquanto que os números de fungos e actinomicetos não foram afetados nestas concentrações de glifosato (WARDLE & PARKINSON, 1990b). Os solos tratados anualmente durante 20 anos com vários herbicidas, inclusive com glifosato, não apresentaram diminuição na fertilidade, na população microbiana e no controle das doenças (BROMILOW et al., 1996).

Estes dados sugerem que o glifosato altera temporariamente as populações microbianas no solo e as doses altas influenciam significativamente as mesmas.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da redução da Demanda Química de Oxigênio de soluções aquosas contendo o herbicida Roundup (Monsanto).

Metodologia

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e os corantes foram utilizados em sua forma comercial, sem qualquer purificação. H₂O₂ 30% w/w foi utilizado em todos os procedimentos foto-oxidativos e NaOH e H₂SO₄, ambos, em concentração 0.5 N foram utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. A temperatura e pH foram controlados via pHmetro

pG2000 Gehaka, previamente calibrado com solução tampão pH 4.0 e 7.0 e o processo foto-oxidativo foi efetuado em reator plug-flow Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 21 W e ao final de cada experimento, o sistema, para fins de lavagem, foi preenchido com solução levemente ácida e recirculado. Após descarte e recirculação com água destilada, o sistema foi desmontado e o reator preenchido com solução de ácido nítrico 10% para fins de limpeza. A temperatura em cada experimento foi mantida constante através de banho termostático Optherm DC1.

Análises de DQO foram realizadas de acordo com a metodologia padrão, que consiste em digestão em tubo fechado, seguida de determinação espectrofotométrica em 620 nm.

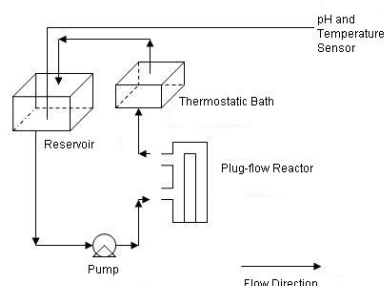


Figura 1- Esquema Laboratorial

A Tabela 1 apresenta os valores mínimo e máximo das variáveis de entrada, baseada em um Planejamento Fatorial Completo (2^3)

Tabela 1- Níveis das Variáveis de Entrada		
pH	Temperatura °C	H2O2 (mL)
2	25	2
5	35	5

A DQO foi determinada conforme metodologia proposta por (Standard Methods 20ª Edition).

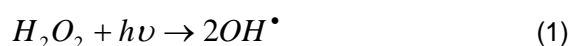
Processo Foto-Oxidativo

Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam-se como uma tecnologia capaz de oxidar compostos orgânicos de difícil degradação, muitas vezes com baixas concentrações e são considerados como tecnologias “limpas” pois não geram sub-produtos sólidos.

A tecnologia dos processos oxidativos avançados utiliza o radical hidroxila ($\cdot OH$) para oxidar contaminantes ambientais. Colonna et al. (1999) definem processos oxidativos como processos realizados à temperatura próxima a do

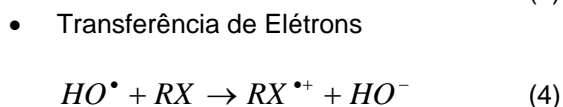
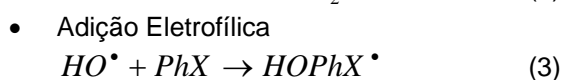
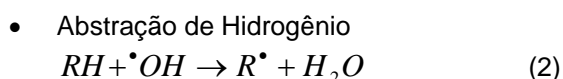
ambiente, envolvendo a geração de espécies altamente oxidativas, de curto tempo de vida, especialmente o radical hidroxila, com potencial de oxidação de aproximadamente 2.8V. Consideram que, a princípio, processos oxidativos avançados são caracterizados por altas razões de oxidação, flexibilidade e pequenas dimensões dos equipamentos envolvidos e fácil adaptabilidade a processos de reciclagem de água.

Segundo Hernandez et al. (2002), a fotodecomposição do peróxido de hidrogênio é o mais direto e eficiente procedimento para a geração de radicais hidroxil e esta produção é dada pela reação:



O produto da reação (1) é uma espécie que reage rapidamente com a maior parte de compostos orgânicos. Os radicais gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio, na presença de compostos orgânicos, podem originar diferentes reações, como reações de abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência de elétrons. As espécies radicalares formadas através destas reações originam futuras reações, conduzindo à completa mineralização dos compostos orgânicos.

Segundo Colonna et al. (1999), os radicais gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio, na presença de compostos orgânicos, podem originar diferentes reações, como reações de abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência de elétrons, exemplificadas pelas Equações (2) a (4):



As espécies radicalares formadas através das reações (2) a (4) originam futuras reações, conduzindo à completa mineralização dos compostos orgânicos, se processados em condições adequadas.

Em relação à degradação de houndup ou de seu princípio ativo (glifosato) através da utilização de processos oxidativos avançados, realça-se que são escassos os trabalhos. Pode ser citado o trabalho de Chen et al. (2007), no qual os autores estudaram a foto-degradação do glifosato através de sistema de ferro-oxalato e obtiveram um percentual de degradação de 60,6%.

Huston & Pignatello (1999) estudaram a degradação de uma série de pesticidas, dentre eles o glifosato, através de processo foto-fenton, chegando a índices de redução de Carbono Orgânico Total (COT) da ordem de 39%.

Resultados e Análises

O trabalho encontra-se em sua fase inicial, na etapa de delineamento dos valores mínimo e máximo do domínio das variáveis de entrada do processo. Alguns resultados já indicam a degradação do herbicida pela ação combinada de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio.

Tabela 1 – Resultados da Fase de Delimitação

Experimento	pH	T °C	V(H ₂ O ₂) mL	[O ₂] mg/L
1	3	25	2	279,00
2	3	25	5	312,33
3	3	35	0	369,00
4	5	35	0	329,00
5	3	35	2	352,33

A DQO da amostra in natura foi de 432,33 mg O₂/L. Desta forma, reduções no intervalo de 15% a 35% foram obtidas. Com o objetivo de obtenção de um modelo matemático inicial de predição do comportamento da variável DQO, foi aplicado um modelo linear de regressão múltipla, obtendo-se a Equação (5):

$$\% \text{ DQO} = 71,6 + 3,07 \cdot \text{pH} - 1,80 \cdot T - 1,19 \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (5)$$

A Figura (2) apresenta o gráfico de distribuição normal dos pontos experimentais utilizados no modelo matemático.

Normal Probability Plot

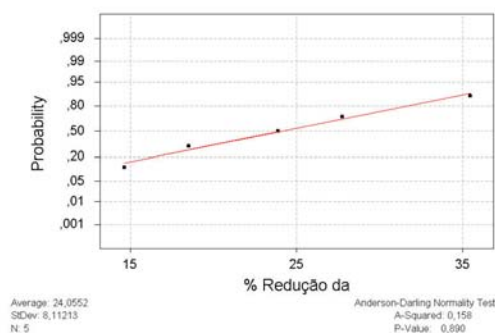


Figura 2- Gráfico de Probabilidade Normal

A redução da DQO também foi avaliada em função de gráficos de superfície através das Figuras (3) a (5).

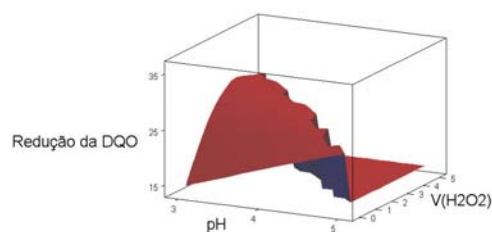


Figura 3- Redução da DQO versus pH e V(H₂O₂)

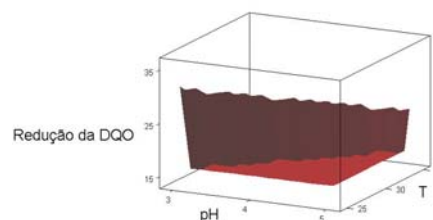


Figura 4- Redução da DQO versus pH e Temperatura

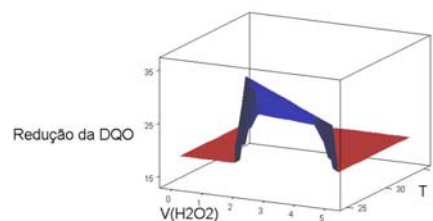


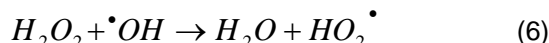
Figura 5- Redução da DQO Temperatura e V(H₂O₂)

Observou-se uma melhor performance do processo em pH fortemente ácido e no nível de temperatura mais baixo (25 °C). A influência destas variáveis será futuramente avaliada através de análises cromatográficas, de forma a evidenciar os intermediários formados no processo de degradação e seu comportamento em função das variáveis pH e temperatura. Neste aspecto, análises de COT (Carbono Orgânico Total) também serão efetuadas no sentido de avaliação do grau de mineralização do herbicida.

Aspecto importante a ser realçado evidencia-se no comportamento da variável volume de peróxido de hidrogênio. Na Figura (5) observa-se um ponto crítico, a partir do qual a redução da DQO decresce sensivelmente.

É amplamente considerado que o primeiro passo no processo H_2O_2/UV é o ataque do fóton ao peróxido de hidrogênio e a formação de radicais $\cdot OH$ (ALEBOYEH et al., 2003):

Altas concentrações de peróxido não necessariamente favorecem a cinética, visto que após o passo inicial os passos de propagação podem ser impedidos pelo excesso de peróxido agindo como um auto consumidor de radicais $\cdot OH$ (MOHEY et al., 2003), reação dada pela Equação (6):



Desta forma, peróxido de hidrogênio em excesso pode reagir com o radical hidroxila e competir com o ataque deste radical herbicida na solução no tempo de ocorrência da fotólise, visto que as reações de recombinação podem ocorrer consumindo o radical hidroxila e diminuindo a probabilidade que a oxidação dos compostos orgânicos ocorra e, desta forma, passa a ocorrer uma competição pela luz ultravioleta:

Portanto, existe um ponto crítico para o valor de concentração do peróxido de hidrogênio. Até este ponto, a cinética de degradação é favorecida pelo aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Este ponto crítico está relacionado a diversos fatores como a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada, pH do meio reacional, comprimento de onda de emissão da radiação UV, concentração do herbicida, dentre outros fatores.

Conclusão

Os resultados apresentam a possibilidade de redução da Demanda Química de Oxigênio do herbicida Roundup em função da utilização de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. Nos estudos de delineamento do domínio das variáveis de entrada do processo (pH, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio), a redução de DQO situou-se na faixa de 15% a 35%, indicando a potencialidade do método.

Referências

- **ALEBOYEH**, A., Aleboyeh, H., Moussa, Y., "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 e methyl orange, *Dyes and Pigments*, 57, pp. 67-75, 2003;
- **BEZBARVAH**, B.; SAKIA, N.; BORA, T. Effect of pesticide on most probable number of soil microbes from tea (*Camellia sinensis*) plantations and uncultivated land enumerated in enrichment

media. *Ind. J. Agric. Sci.*, v.65, n.8, p.578- 583, 1995;

- **BROMILOW**, R.H.; EVANS, A.A.; NICHOLLS, P.H.; TODD, A.D.; BRIGGS, G.G., The effect on soil fertility of repeated applications of pesticides over 20 years. *Pestic. Sci.*, v.48, p.63-72, 1996;

- **CHEN**, Y., WA, F., LIN, Y., DENG, N., Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system, *Journal of Hazardous Material*, In Press, 2007;

- **COLONNA**, G.M., Caronna, T., Marcandalli, B., Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments* 41, p. 211-220, 1999;

- **HERNANDEZ**, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92, p. 33-50, 2002;

- **HUSTON**, P. L., PIGNATELLO, J. J., Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-fenton-assisted fenton reactions, *Water Research*, Vol. 33, pp. 1238-1246, 1999;

- **MOHEY**, A., Libra, J.A., Wiesmann, U., Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere*, Vol. 52, pp. 1069-1077, 2003;

- **WARDLE**, D.A. & PARKINSON, D. Influence of the herbicide glyphosate on soil microbial community structure. *Plant Soil*, n.122, p.29-37, 1990b;

- **WARDLE**, D.A.; PARKINSON, D. Relative importance of the effect of 2,4-D, glyphosate, and environmental variables on the soil microbial biomass. *Plant Soil*, n.134, p.209-219, 1991;