

## Estudo da degradação da ametrina através de processos oxidativos mediados por persulfato de sódio

Gabriela de Souza Freitas<sup>1</sup>

Cátia A. L. Graça<sup>2,3</sup>

O. Salomé Soares<sup>2,3</sup>

Marcela Prado Silva Parizi<sup>4</sup>

### Tecnologia Ambiental

#### Resumo

A contaminação de recursos hídricos consiste em um dos principais problemas ambientais atuais. Micropoluentes orgânicos são frequentemente detectados, assim a sua monitorização é fundamental para garantir a qualidade das águas. Dentre os micropoluentes controlados encontram-se os pesticidas, classe que tem presença marcada devido à ampla utilização na agricultura, atinge os corpos hídricos por lixiviação e escoamento. Estes pesticidas mostram-se progressivamente resistentes aos tratamentos convencionais de água, havendo necessidade de desenvolver técnicas alternativas à sua remoção; dentre os amplamente utilizados e de caráter resistente, está a ametrina (AMT) – utilizada em culturas como cana-de-açúcar, milho entre outras. Neste trabalho estudou-se a sua remoção através de processos oxidativos avançados (POA), devido à eficácia destes processos contra outros pesticidas. Os POA baseiam-se em reações que formam radicais livres, como radicais sulfato e radicais hidroxila; que devido ao seu elevado poder oxidante, atacam a matéria orgânica, incluindo poluentes persistentes. Estes radicais são gerados por ativação de agentes oxidantes, como peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PS), através de catalisadores, temperatura, pH etc. Neste trabalho explorou-se a ativação de PS através de catalisadores de carbono na degradação da AMT. As reações foram realizadas em concentração fixa de AMT e catalisador para diferentes concentrações de PS. Resultados demonstram que tanto PS como catalisador sozinhos promovem a remoção de AMT, mas seu efeito sinérgico permite acelerar a reação, sendo mais atrativo para aplicação prática. Tal evidência possibilita trabalhos futuros tendo outras variáveis do processo exploradas e otimizadas, viabilizando a implementação deste processo à escala real.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, Pesticida, Degradação, Persulfato de sódio Ativado.

---

<sup>1</sup>Graduanda em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Presidente Prudente, [g.freitas@unesp.br](mailto:g.freitas@unesp.br).

<sup>2</sup>LSRE-LCM – Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, Porto, 4200-465, Portugal.

<sup>3</sup>ALiCE – Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, Porto, 4200-465, Portugal.

<sup>4</sup>Profa. Dra., Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus de Presidente Prudente.

## INTRODUÇÃO

A ametrina (AMT) é um herbicida pertencente à família das s-triazinas, comumente aplicado no controle de ervas daninhas; age através de sua absorção pelas folhas e raízes das plantas, inibindo a fotossíntese e bloqueando o transporte de elétrons. Trata-se de um pesticida orgânico classificado como poluente persistente (POP's), altamente solúvel, podendo permanecer no ambiente por meses ou anos (Jiang *et al.*, 2020). É aplicado na palha do açúcar antes da chuva com o objetivo de seu princípio ativo entrar em contato com a água e penetrar no solo, atuando nas plantas nos estágios pré e pós emergenciais, o que favorece o manejo inicial da cultura (Santos *et al.*, 2018).

Sua aplicação é feita em cultivos de abacaxi, soja, milho, algodão, cana-de-açúcar, plantação de oliveiras e videiras, entre outros (Santos *et al.*, 2018). A AMT pode sofrer lixiviação após sua aplicação no solo e ter como destino águas superficiais próximas, além disso, a contaminação de ambientes pode ocorrer por meio de descarte inadequado de embalagens contaminadas, assim como pelo descarte de efluentes contaminados de indústrias em corpos hídricos (Rocha, 2021).

Diante da preocupação em relação aos poluentes orgânicos e da ineficiência dos processos convencionais em estações de tratamento de água (ETA's) na remoção desses contaminantes, medidas têm sido investigadas nos últimos anos; visto que a persistência ambiental de micropoluentes está ligada a interações físico-químicas e à matriz na qual estão inseridos (Rocha, 2021).

Os processos oxidativos avançados são vias potenciais de remoção, ocorrem por meio da geração de espécies reativas intermediárias, incluindo o radical sulfato, oxigênio singlete, radical hidroxila e tripletes da matéria orgânica dissolvida; que são capazes promover a degradação de micropoluentes (Zhi *et al.*, 2020).

As reações pela interação com radicais sulfato se mostram bastante eficazes na remoção dos POP's de corpos hídricos (Zhi *et al.*, 2020), sendo estes gerados por ativação

Realização



Apoio



do reagente persulfato de sódio (PS). Sua ativação pode ocorrer de diferentes maneiras, incluindo através de reações com catalisadores metálicos, temperatura, peróxido de hidrogênio, pH, radiação UV, entre outros (Graça; Velosa; Teixeira, 2017; Graça *et al.*, 2018). Diversos catalisadores metálicos têm vindo a ser explorados na ativação de PS, tais como o titânio – por meio de uma modificação do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o ferro, o cobre, cobalto, entre outros (Tian *et al.*, 2022). Entretanto, devido ao teor tóxico dos metais e a sua disponibilidade limitada, a troca de catalisadores de materiais metálicos por materiais não-metálicos torna-se essencial. Desta forma surgem os catalisadores à base de carbono, como carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno, entre outros, na ativação do PS. Ainda, os materiais de carbono apresentam um baixo custo e uma alta estabilidade química, gerando pouco ou nenhum prejuízo ao meio ambiente após o seu uso.

Os POA a base de persulfato ativado, além de se mostrarem importantes soluções para a remoção de micropoluentes de corpos hídricos, apresentam uma maior oxidação, melhor seletividade, uma ampla faixa de pH em que a degradação ocorre e não geram poluição secundária após a sua utilização (Gao *et al.*, 2022).

Palharim, Graça e Teixeira (2020) estudaram POA mediados por PS na degradação de parabenos. O estudo comparou a ativação do PS por radiação UVA e por ferro de valência zero (FVZ), concluindo que a ativação do PS pelo FVZ é mais eficaz (Palharim; Graça e Teixeira, 2020). Isto indica que PS catalisado por metais na degradação de poluentes é um processo promissor, porém merece estudos adicionais devido ao potencial de contaminação. No estudo da degradação catalítica do antibiótico sulfametoxazol, Liang *et al.* (2019) comprovaram a eficácia do carvão ativado para a ativação do PS, em que a reação apresentou uma eficiência de degradação do poluente equivalente a 91,2%.

Ao que se sabe, a utilização de materiais de carbono na ativação de PS ainda é pouco explorada, não havendo registros de trabalhos onde tal tenha sido aplicado na degradação da AMT.

Sendo assim, para a realização do presente estudo, foi utilizado carvão ativado granular (GAC) como catalisador do PS para a degradação da AMT. O GAC foi escolhido

Realização

Apoio

devido ao seu baixo custo do produto, aliado ao seu caráter ambientalmente amigável, comparativamente aos nanotubos e grafenos (Huang *et al.*, 2020). A concentração de PS foi variada de forma a verificar a sua influência na reação, mantendo fixas as concentrações de AMT e catalisador. A eficiência na remoção de pesticida foi avaliada monitorizando a sua concentração ao longo da reação através de cromatografia líquida de alta eficiência e teor em carbono orgânico total.

Assim sendo, o presente estudo vem contribuir para o conhecimento na área dos POA mediados por persulfato dada a escassez literária de trabalhos que verificaram a degradação da ametrina através desse método.

## METODOLOGIA

Os experimentos de degradação de AMT foram realizados numa montagem experimental tal como esquematizada na Figura 1. Esta consiste numa placa de agitação, onde se coloca um beaker de 250-mL, sob agitação constante. Primeiramente a solução de AMT (20 mg/L) é transferida para o beaker com o auxílio de uma proveta. De seguida, é adicionado o catalisador na dose pretendida (0,5 g/L). A reação começa quando o PS é adicionado e alíquotas de 1 mL são retiradas em tempos determinados, ao longo de 300 minutos. Para separar as partículas de catalisador da solução, as alíquotas são filtradas com filtro de seringa (Whatman, 0,45 µm). Para a detecção da AMT, utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Hitachi), a um comprimento de onda de 222 nm, usando fosfatos e metanol como eluentes e uma coluna c18 (Shimadzu, série 20A) como fase estacionária. A concentração de carbono orgânico total (TOC) foi determinada indiretamente por meio da diferença entre o carbono total (TC) e o carbono inorgânico (IC) contidos na amostra, através do equipamento Shimadzu TOC-L.

Realização



Apoio



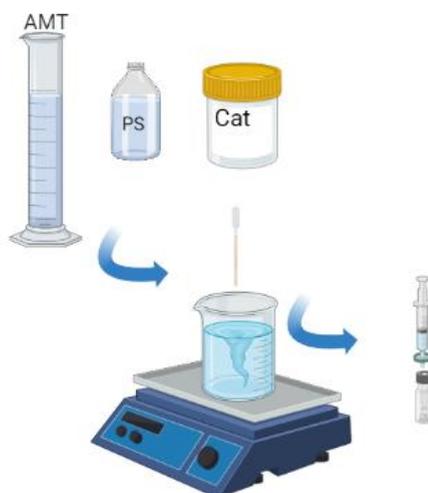


Figura 01: Representação do sistema de agitação contínua.

As condições experimentais exploradas neste estudo estão elencadas na Tabela 1. Os experimentos de 1 a 4 foram realizados com a finalidade de verificar o efeito do PS sem a ação do catalisador, na remoção da AMT. O experimento 5 foi realizado para verificar a capacidade de adsorção do GAC (controle). Os experimentos do 6 ao 9 foram realizados para verificar a ativação do PS por parte do GAC, para diferentes concentrações de PS.

ENSAIO	[PS] <sub>0</sub> (MM) <sup>1</sup>	[GAC] <sub>0</sub> (G/L) <sup>2</sup>
1	10	0
2	20	0
3	35	0
4	50	0
5	0	0,525
6	10	0,525
7	20	0,525
8	35	0,525
9	50	0,525

Realização

Apoio

<sup>1</sup> ([PS]<sub>0</sub>) = concentração de persulfato de sódio adicionado a reação. <sup>2</sup> ([GAC]<sub>0</sub>) = concentração de catalisador adicionado para a ativação do PS.

Tabela 01: Concentrações de PS e GAC nos ensaios realizados

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 02 apresenta a degradação da AMT na presença de diferentes concentrações de PS, sem catalisador. Nesse caso, pode-se observar o persulfato de sódio sozinho é capaz de degradar o poluente, sendo que o aumento da concentração de PS resulta em uma maior degradação. O ajuste cinético dos dados se adequa a uma reação de primeira ordem, tal como representado na Figura 04. A constante cinética aumenta de 0,0015 para 0,0084 min<sup>-1</sup>, evidenciando o papel oxidante do PS sozinho.

A caráter de comparação, a Figura 03 contém a reação entre ametrina e GAC, sem a presença de PS, o que indica que o GAC apresenta um potencial de consumir o poluente, que pode ser realizado por meio de reações de adsorção (Liang *et al*, 2019).

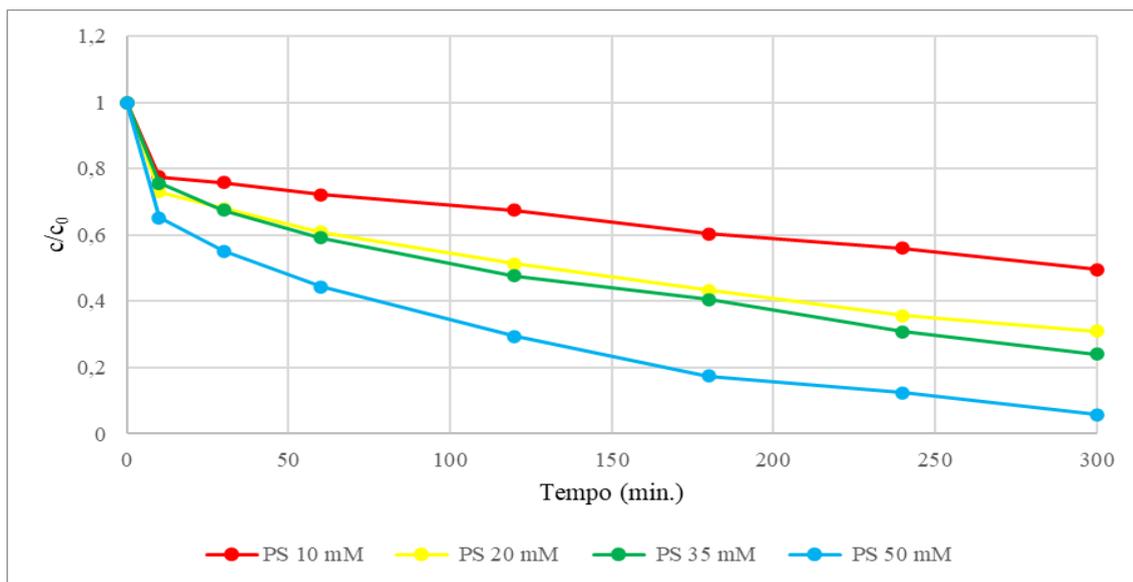


Figura 02: Perfil de degradação da AMT na presença de diferentes concentrações de PS.

Realização

Apoio

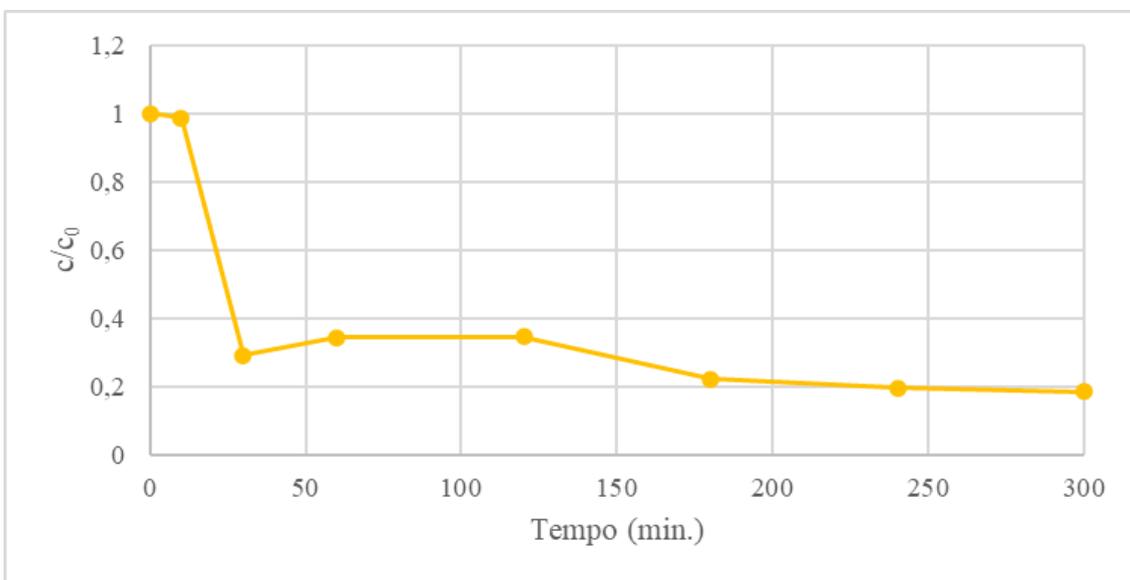


Figura 03: Perfil de degradação da AMT na presença de GAC.

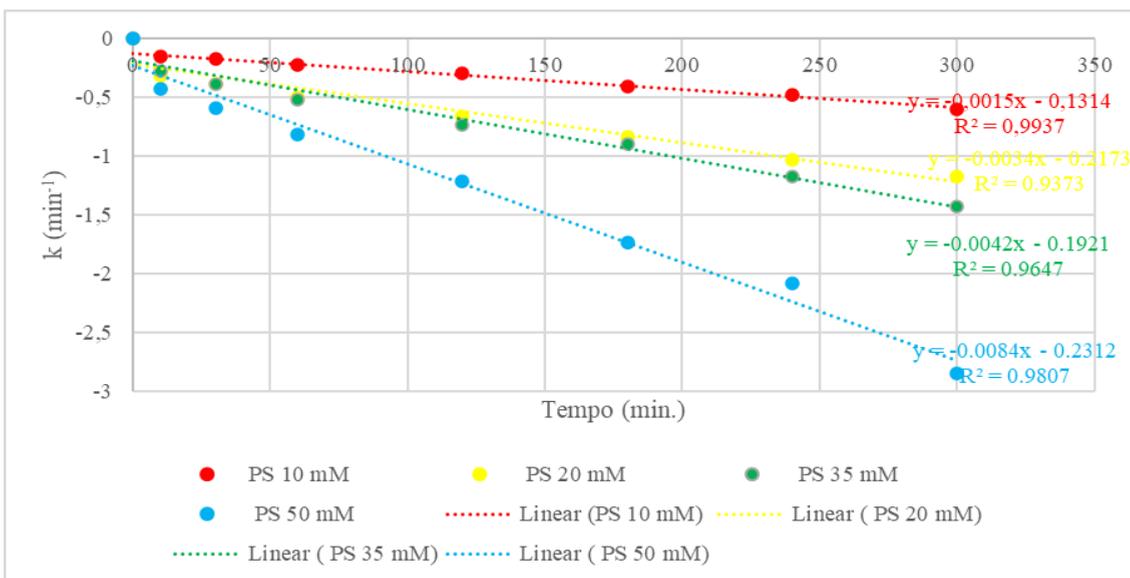


Figura 04: Ajuste dos dados a uma cinética de reação de primeira ordem sem a presença de catalisador.

Na Figura 05 está representada o perfil de degradação do poluente pela ação do PS ativado por GAC, ao passo que na Figura 06 o ajuste dos dados a uma cinética de degradação de primeira ordem. Observa-se que não são necessárias elevadas concentrações de PS para se atingir uma taxa de remoção eficaz em um curto intervalo de

tempo.

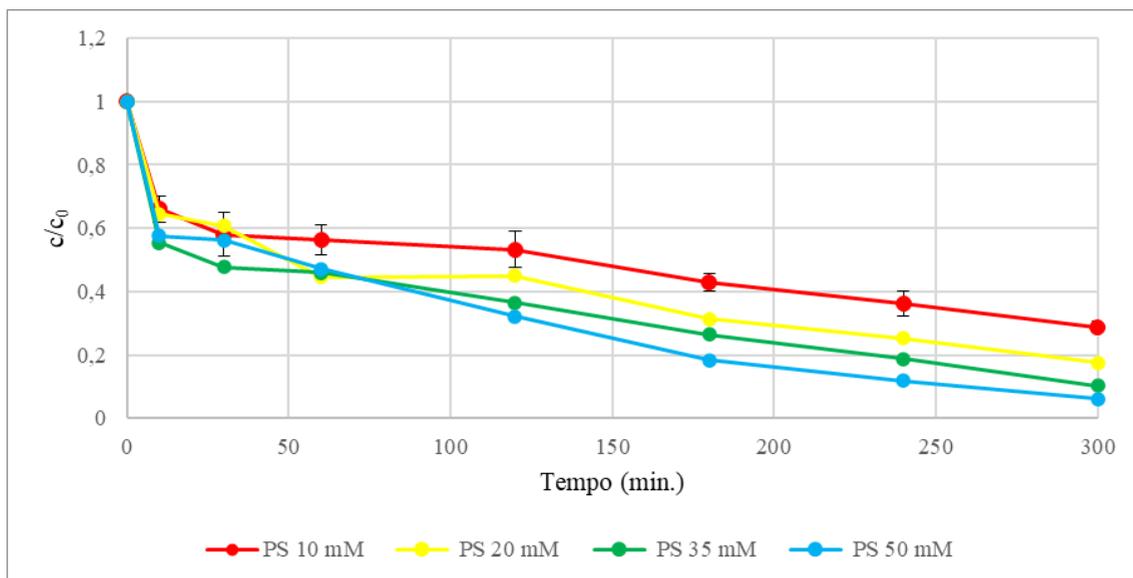


Figura 05: Taxa de degradação da AMT em reação na ativação do PS por GAC.

As Figuras 04 e 06 contêm o ajuste de dados a uma cinética de reação de primeira ordem de reações sem e com a presença de GAC, respectivamente. Por meio da equação da reta gerada através da linha de tendência, é possível observar o valor da constante  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), que variou de 0,0015 a 0,0084  $\text{min}^{-1}$  na reação sem o catalisador.

O valor de  $k$  para a reação com a presença de catalisador foi de 0,0033  $\text{min}^{-1}$  para a menor concentração de PS, semelhante ao valor encontrado por Pham *et al.* (2022) ao analisarem a degradação de paracetamol por catalisadores de carbono; já para a maior concentração de PS,  $k = 0,0082 \text{ min}^{-1}$ . Observa-se um aumento na constante cinética de degradação ao se comparar a presença de catalisador em diferentes concentrações de PS; ainda, em análise das reações sem o GAC, em 10, 20 e 35 mM de PS a velocidade de reação foi aumentada, porém na concentração de 50 mM, isso não foi observado, pois o PS em excesso pode não mais degradar o poluente e sim competir pelos radicais livres (Graça *et al.*, 2018).

Realização

Apoio

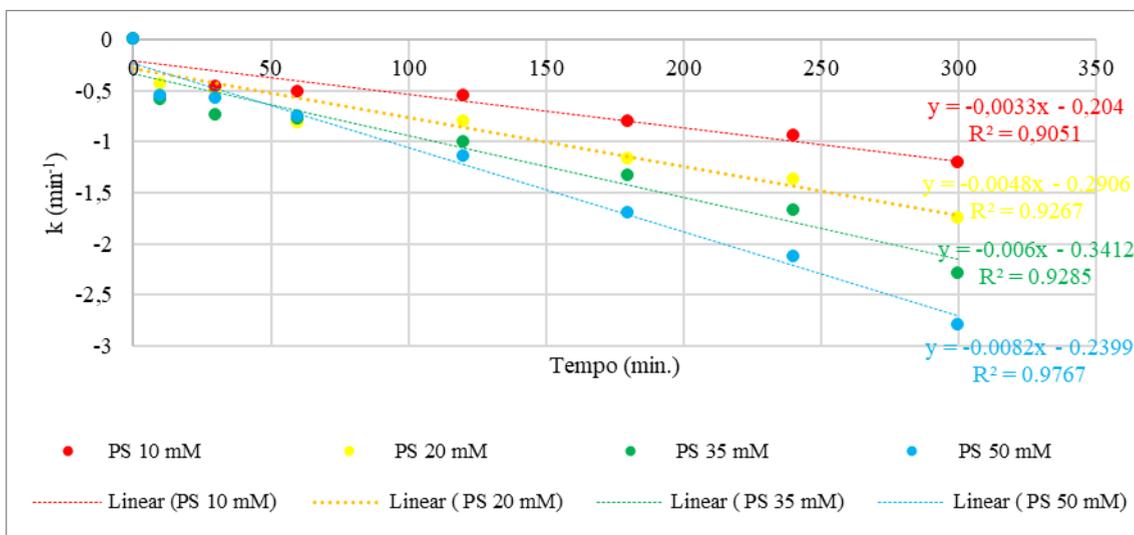


Figura 06: Ajuste dos dados a uma cinética de reação de primeira ordem com a presença de catalisador.

A concentração de carbono orgânico total nas diferentes reações realizadas é indicada por meio da Figura 07. Quando não há a presença do catalisador, observa-se que em todas as concentrações de PS a concentração de COT aumentou, de forma que em 10 mM de PS chegou a 31,72 mg/L. Nas demais concentrações pode-se observar uma proporcionalidade entre, quanto maior a [PS], maior o COT.

Quando se observa a concentração de TOC na presença de catalisador, infere-se um decaimento na mesma em relação às concentrações de TOC sem a presença do GAC. As porcentagens de remoção do TOC na presença do GAC foram de 28%, 2%, 28% e 38%, respectivamente, com o aumento da concentração de PS. Enquanto nas reações sem a presença de catalisador não foi verificada uma remoção significativa de TOC, realçando o efeito catalítico do material.

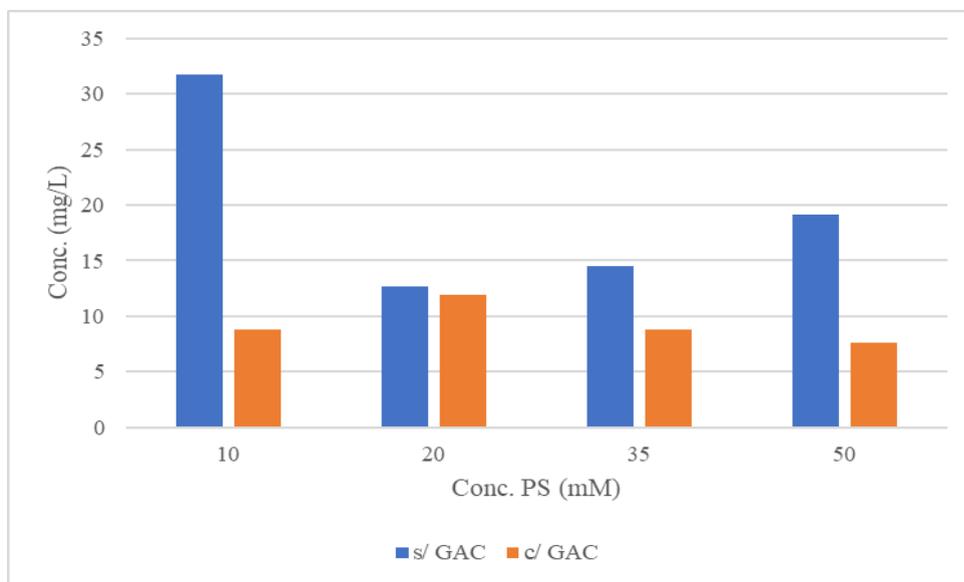


Figura 07: concentração de TOC das reações de remoção de ametrina.

Assim sendo, pontos devem ser considerados, como o fato de em baixas concentrações de PS (10 mM) ou em maiores (50 mM), não há grande diferença na degradação com e sem a presença de GAC. Ainda, nas concentrações intermediárias de PS (20 e 35 mM), a presença do GAC aumenta a velocidade da reação. Por fim, na maior concentração de PS é inviabilizável o uso de catalisador, visto que esse já se mostra capaz de degradar a ametrina por si só.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de se tratarem de estudos preliminares, é possível evidenciar a eficácia do uso de carvão granular ativado para a ativação do persulfato de sódio.

O aumento da velocidade de degradação evidenciado com o acréscimo do catalisador evidencia o efeito catalítico do GAC, corroborando assim o seu potencial para este tipo de reações, a presença do catalisador potencializou a mineralização do poluente através dos radicais gerados na reação, efeito comprovado por meio das concentrações de TOC. Contudo, não se podem evidenciar diferenças significativas para as concentrações

Realização

Apoio

mais elevadas de PS, ao passo que o catalisador pode não mais promover a geração de radicais livres ou o persulfato se encontra em excesso, competindo pelos radicais.

Conclui-se, através das análises das taxas de reação de primeira ordem, que com o aumento da concentração de PS, em ambos os casos, ocorre um aumento linear na degradação da ametrina. Entretanto, o estudo se mostrou mais eficaz quando ocorre a presença do GAC nas diversas concentrações de PS, exceto na maior delas.

## A AGRADECIMENTOS

**Agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que, através da Bolsa Estágio em Pesquisa no Exterior, processo nº 2022/01991-0, e em conjunto com o LRSE-LCM possibilitaram a realização do presente estudo.**

## R REFERÊNCIAS

GAO, Y. *et al.* Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, 2022.

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe<sup>2+</sup>. **Catalysis Today**, v. 280, p. 80-85, 2017.

HUANG, W. *et al.* Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, 2021.

JIANG, C. *et al.* Degradation of Atrazine, Simazine and Ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: Optimization, kinetics, and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, 2020.

LIANG, J. *et al.* Different mechanisms between biochar and activated carbon for the persulfate catalytic degradation of sulfamethoxazole: Roles of radicals in solution or solid phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, 2019.

PALHARIM, P. H.; GRAÇA, C. A. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Comparison between UVA- and zero-valent iron-activated persulfate processes for degrading propylparaben. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 2020.

Realização

Apoio



PHAM, V. L.; KIM, D.; KO, S. Advanced oxidative degradation of acetaminophen by carbon catalysts: Radical vs non-radical pathways. **Environmental Research**, v. 188, 2020.

SANTOS, C. M. N. *et al.* Phytoremediation of brazilian tree species in soils contaminated by herbicides. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, n.28, p.27561-27568, 2018.

ROCHA, C. M.; LASTRE-ACOSTA, A. M.; PARIZI, M. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Environmental photochemical fate of pesticides ametryn and imidacloprid in surface water (Parapanema River, São Paulo, Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, 2022.

TIAN, D. *et al.* Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 2022.

ZHI, D. *et al.* Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 260, 2020.

Realização



Apoio

