

Degradação do herbicida glifosato em água por aplicação de Processo Oxidativo Avançado

Lídia Yokoyama¹

Andreia Azevedo Heringer Negreira²

Química Ambiental

Resumo

Glifosato (N-fosfonometil glicina) é um herbicida pós emergente e sistêmico que tem sido largamente utilizado ao redor do mundo desde 1973 graças à sua característica não-seletiva no controle de ervas daninhas. Devido aos anos de uso, resíduos de glifosato tem sido identificados em águas subterrâneas e de superfícies em países da Europa e Estados Unidos. Para remoção de pesticidas de águas, evitando-se assim o consumo de águas contaminadas, são conhecidas as técnicas de separação por membranas, adsorção por carvão ativado e filtração em filtros de areia. No entanto, alguns destes procedimentos são não destrutivos e necessitam de pós tratamento do material adsorvente, o que os tornam onerosos. Os processos oxidativos avançados (POA) tem se mostrado uma alternativa viável, uma vez que estes levam compostos orgânicos complexos à degradação em uma única fase. No presente estudo foi avaliado a viabilidade do emprego do POA H₂O₂/UV na promoção da degradação do herbicida glifosato em água. Foi estudada a influência da concentração do H₂O₂ e pH nas taxas de remoção do composto através de corridas de 1 hora com H₂O₂ variando a concentração entre 60 e 180 mg/L e uma faixa de pH de 4,4 a 8,0. Em síntese, a condição ótima do processo foi a de concentração inicial de 100 mg/L de H₂O₂ e 100 mg/L glifosato e pH 8,0, atingindo uma mineralização de 54% em 270 minutos. Os resultados obtidos neste trabalho, juntamente com outros estudos reportados, são importantes para corroborar a efetividade do processo H₂O₂/UV na degradação do pesticida glifosato.

Palavras-chave: Pesticidas; Processos oxidativos avançados; peróxido de hidrogênio uv; glifosato.

¹Prof. Dr. Lídia Yokoyama, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco E, Sala E-206, Ilha do Fundão - RJ, Departamento de Processos Inorgânicos (DPI), lidia@eq.ufrj.br;

²Aluna do curso de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EPQB/EQ – UFRJ), Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare – UFRJ) – Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco I, Sala I-124, Ilha do Fundão – RJ, andreia_heringer@eq.ufrj.br.

INTRODUÇÃO

A qualidade de vida ao redor do mundo foi significativamente melhorada devido ao uso de pesticidas na agricultura e em ambientes urbanos (HELBLING, 2015). O glifosato é um herbicida pós emergente e sistêmico que tem sido largamente utilizado ao redor do mundo desde 1973 dada a sua característica não-seletiva no controle de ervas daninhas. Devido aos anos de uso do glifosato em diversos tipos de cultivo, algumas plantas adquiriram resistência a esta substância, o que fez necessário o uso contínuo e o aumento da dosagem deste com o passar dos anos (CARNEIRO et al., 2015). Neste cenário, estudos acerca dos impactos socioambientais nos dias de hoje se fazem necessários.

No meio ambiente, resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA), um metabólito do glifosato, tem sido identificados em águas subterrâneas e de superfícies em países da Europa, como Dinamarca, França, Espanha, países baixos e Itália e nos Estados Unidos. Além disso, tais resíduos persistem nos corpos d'água por um período que pode causar problemas aos organismos vivos aquáticos (YADAV; KAUR; KAUR, 2017) e nos seres humanos, com o consumo de águas contaminadas, podem causar efeitos cancerosos, mutagênicos e de reprodução tóxica de células (SAITÚA; GIANNINI; PADILLA, 2012).

Para remoção de pesticidas de águas, são conhecidas as técnicas de separação por membranas, adsorção por carvão ativado e filtração em filtros de areia. No entanto, alguns destes procedimentos são não destrutivos e necessitam de pós tratamento do material adsorvente ou disposição final de resíduos sólidos, o que os tornam onerosos. Processos biológicos normalmente não são utilizados para esta finalidade uma vez que são encontradas dificuldades que minimizam a sua eficiência (ASSALIN et al., 2010).

Os processos oxidativos avançados (POA) tem sido estudados com a finalidade de se remover pesticidas e tem se mostrado uma alternativa viável aos demais processos. Tal tecnologia consiste na geração do radical hidroxila, que consiste em um oxidante primário altamente reativo e capaz de levar compostos orgânicos recalcitrantes a total mineralização ou ainda degradá-los a frações menos complexas e biodegradáveis (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Diferentes POAs foram aplicados com a finalidade de se degradar o glifosato de águas. MANASSERO et al. (2010) obteve 60% de degradação do composto com aplicação do método H_2O_2/UV , e, neste mesmo estudo, o autor apontou que não é necessário atingir a completa degradação do herbicida para que se alcancem intermediários estáveis. Outros trabalhos utilizando a mesma técnica demonstram que, além de fácil aplicação e operação (MANASSERO et al., 2010), esta é uma alternativa vantajosa na degradação e remoção do herbicida glifosato em águas (LUND-HOIE, KARE; FRIESTAD, 1986).

Diante das informações levantadas acima, este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicabilidade do POA H_2O_2/UV na degradação do herbicida glifosato (N-fosfometil glicina) em água, considerando-se as variáveis pH e concentração inicial de H_2O_2 como influência na remoção do contaminante pelo tempo. Além disso, a eficiência do processo foi avaliada e comparada com demais condições de estudos encontrados na literatura, a fim de se compreender a efetividade de tal processo aplicado para a finalidade em questão.

METODOLOGIA

Reagentes

Os reagentes utilizados foram: glifosato para padrão (98 % de pureza, Ak Scientific), glifosato comercial (*Round up WG*, 79,25 %, Monsanto), peróxido de hidrogênio (581,45 g/L, Sumatex) ninhidrina (Química Moderna, P.A.), molibdato de sódio dihidratado (Êxodo Científica), bissulfito de sódio (Vetec, P.A.), ácido sulfúrico (95 – 98 %, Bio-Grade) e meta vanadato de amônio (Vetec, P.A.). Água altamente deionizada obtida a partir do Deionizador Marte foi utilizada em todos os experimentos.

Arranjo experimental e procedimento

A fotodegradação do glifosato foi realizada em um foto-reator cilíndrico de aço inoxidável (modelo UV GPJ-JUNIOR) com uma lâmpada de arco voltaico de mercúrio de baixa pressão, protegida por um bujão de quartzo acoplada no interior do equipamento. O foto-reator opera em modo de batelada com uma lâmpada germicidal ($\lambda = 253,7$) localizada

no eixo axial da câmara de desinfecção.

Os experimentos se seguiram com diferenças nos valores das seguintes variáveis: (i) concentração inicial de glifosato; (ii) pH e (iii) concentração inicial de H₂O₂, nas quais seus respectivos níveis podem ser vistos na Tabela 1. Ademais, as baixas e altas concentrações utilizadas nos experimentos se devem à necessidade de se compreender o comportamento da degradação do contaminante em diferentes concentrações iniciais (MANASSERO et al., 2010).

Tabela 1 - Programa Experimental

Variável	Valor
Glifosato inicial concentração (mg/L)	50 - 150
H ₂ O ₂ inicial concentração (mg/L)	60 - 180
Tempo de reação (min.)	60
pH	4.4 - 6.2 - 8
Temperatura (°C)	25

As corridas foram realizadas em duplicatas em modo de batelada onde variou-se os níveis de cada parâmetro citado anteriormente. As amostras preparadas foram inseridas na câmara de desinfecção e após a estabilização da lâmpada, uma alíquota foi retirada após 60 minutos. Varreduras preliminares foram feitas, onde alíquotas foram coletadas a cada 15 minutos durante 150 minutos.

Determinações Analíticas

A concentração de glifosato foi determinada por espectrofotometria utilizando-se a construção de uma curva de baixa concentração (0,1 a 3,5 mg/L) pelo método de Nagaraja e Bhaskara (2006) e uma de alta concentração (4 a 14 mg/L) pelo método de Tzaskos et al. (2012), onde ambas as metodologias se baseiam na reação do glifosato na presença do reagente cromóforo ninidrina e molibdato de sódio como catalisador no meio aquecido, tendo como produto o aparecimento da cor roxo de *Ruhemann*, que tem absorção máxima em 570 nm.

O peróxido residual foi quantificado pela metodologia de Oliveira et al. (2001), onde o H_2O_2 residual reage com metavanadato de amônio e resulta na geração de peroxivanádio, que é lido no comprimento de 446 nm. Ademais, a mineralização do composto foi avaliada através da injeção direta da amostra filtrada (filtro de poro 0.45 μm) em equipamento TOC Analyzer-Hipertoc 1000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Varredura Preliminar

Uma corrida preliminar de 30 minutos foi realizada com o objetivo de se compreender o comportamento do contaminante pelo tempo (Figura 1). Foi empregada a concentração inicial de glifosato de 50 mg/L e 40 mg/L de H_2O_2 . As alíquotas foram coletadas e analisadas a cada 10 minutos.

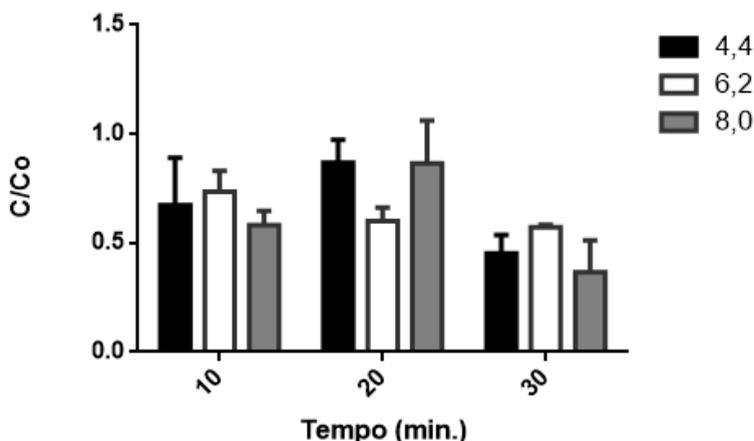


Figura 1 - Degradação do herbicida glifosato pelo tempo - varredura preliminar. 50 mg/L de n-fosfonometil glicina; 40 mg/L de H_2O_2 ; pHs 4,4; 6,2 e 8,0.

O resultado indica que um maior período de reação favorece a cinética de degradação do herbicida. No entanto, não foi possível alcançar a total remoção do composto no tempo investigado preliminarmente. Batista (2017); Junges et al. (2013); Lund-Hoie e Friestad (1986); Manassero et al. (2010); Vidal et al. (2015) reportaram em estudos prévios, um comportamento similar. Desta forma, assim como nos estudos citados, este trabalho

adotou tempos mais longos para a promoção de uma maior degradação do composto em questão.

Influência do pH e concentração de H_2O_2

Ensaio empregando diferentes pHs (4,4; 6,2 e 8,0) e concentrações de H_2O_2 (60; 120 e 180 mg/L) foram realizados em uma hora com 100 mg/L de glifosato, a fim de se investigar os efeitos de tais parâmetros na remoção do herbicida da água.

Em outros trabalhos onde a degradação de compostos orgânicos foi investigada, é possível observar que o pH está diretamente ligado à reatividade dos compostos, no qual favorece ou não o tempo de reação (BOJANOWSKA-CZAJKA et al., 2006; HOMLOK; TAKÁCS; WOJNÁROVITS, 2010). Conforme retratado na Figura 2, a condição que mais promove a remoção do composto é a que ocorre entre 6,2 e 8,0, o que pode ser observado em estudo semelhante realizado por Manassero et al. (2010), onde foi visto que a faixa de maior eficiência está entre 7,0 e 10,0.

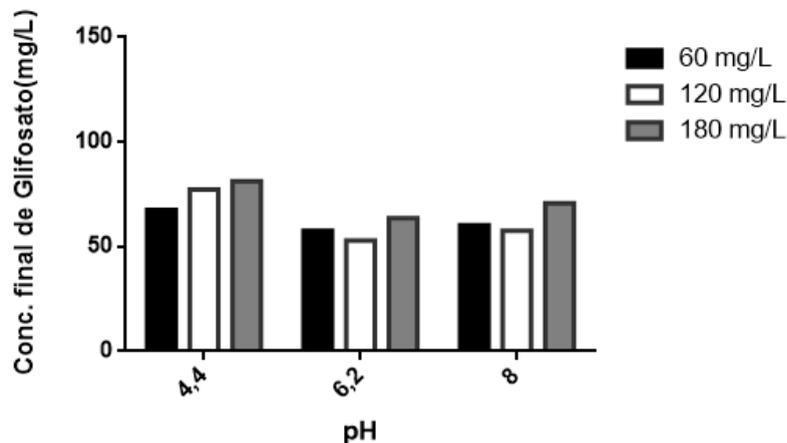


Figura 2 - pH e concentração de H_2O_2 que promovem maior eficiência no processo. 100 mg/L de glifosato inicial; pHs 4,4; 6,2 e 8,0 e H_2O_2 inicial de 60; 120 e 180 mg/L.

É sabido que há uma concentração de H_2O_2 ideal para o processo de H_2O_2 /UV. Isto está relacionado ao fato de que altas concentrações de peróxido de hidrogênio fazem com que este atue como um capturador de radical hidroxila, pois compete com o composto poluente na reação de degradação, além de ser um fator dificultoso quando presente em elevadas concentrações em efluentes que serão pós-tratados biologicamente e afetar a viabilidade econômica do processo (JUNGES et al., 2013). Por outro lado, baixas

concentrações podem atuar como limitantes da reação (BATISTA, MARIANA DA COSTA; SENNA, 2017). Desta forma, é essencial determinar a concentração adequada para promover a remoção do composto estudado.

A Figura 2 mostra que a faixa ideal de peróxido de hidrogênio está entre 60 e 120 mg/L, concentração acima da faixa reportada em trabalhos de condições de trabalhabilidade similares. Isto pode estar relacionado a potência da lâmpada, em que, quando baixa, requer maior uso de reagentes no processo (BATISTA, MARIANA DA COSTA; SENNA, 2017; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY et al., 1998).

Otimização

A corrida com as condições ideais pode ser vista na Figura 3, que mostra a mineralização do composto pelo tempo.

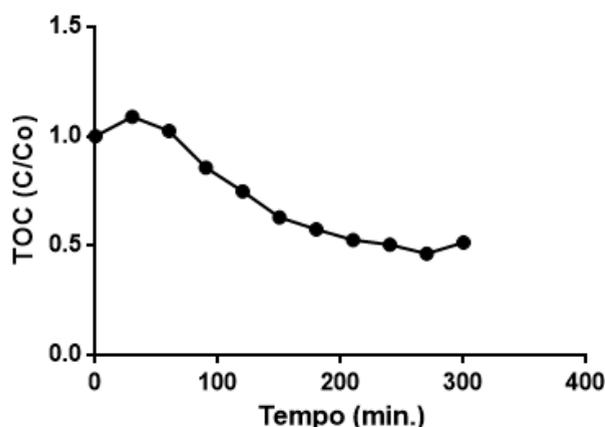


Figura 3 - Condição otimizada - mineralização do composto pelo tempo.
100 mg/L de glifosato, 100 mg/L de H₂O₂ e pH 8,0.

O ponto ótimo do processo é um fenômeno que ocorre em decorrência da ação capturadora dos radicais hidroxilas excedentes sobre o peróxido de hidrogênio. Além disso, a análise de Carbono Orgânico Total (TOC) em Processos Oxidativos Avançados é de extrema relevância pois, através de tal método é possível detectar se a completa mineralização do composto foi alcançada ou não, isto é, quando tal parâmetro é igual a 0 mg/L, isto indica que tanto o composto alvo quanto seus subprodutos gerados foram totalmente degradados (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Diferentes estudos utilizando o processo H₂O₂/UV reportaram a mineralização do

composto pelo tempo, como Manassero et al., (2010) que obteve 29% dentro de 5 horas, Junges et al. (2013) alcançou 36% no mesmo período e Vidal et al. (2015) que atingiu uma mineralização do composto de 80% após 12 horas de reação. Neste trabalho, após ensaios em que os parâmetros pH e H_2O_2 foram variados, pode-se encontrar o ponto de ótimo nas condições de: 100 mg/L de glifosato, 100 mg/L de H_2O_2 e pH 8,0, sendo responsável pela mineralização de 54% do composto alvo em 270 minutos.

CONCLUSÕES ou CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho demonstra que o processo oxidativo avançado H_2O_2 /UV pode ser uma alternativa viável e efetiva no tratamento de águas contaminadas pelo herbicida glifosato de formulações comerciais, visto que, após otimização de parâmetros experimentais, obteve-se 54% de mineralização do composto dentro de 270 minutos.

A GRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

R REFERÊNCIAS

- ASSALIN, M. R. et al. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 45, n. 1, p. 89–94, 2010.
- BATISTA, MARIANA DA COSTA; SENNA, R. F. DE. **Degradação dos herbicidas glifosato, MSMA e 2,4-D através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2017.
- BOJANOWSKA-CZAJKA, A. et al. Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by γ -radiation for environmental protection. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, n. 2, p. 265–277, 2006.
- CARNEIRO, R. T. A. et al. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 353–360, 2015.
- DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
- HELBLING, D. E. Bioremediation of pesticide-contaminated water resources: The challenge of low concentrations. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 33, p. 142–148, 2015.
- HOMLOK, R.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Radiolytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: PH dependence. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, n. 2, p. 415–419, 2010.
- JUNGES, C. M. et al. Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H₂O₂/UVC process: Toxicity assays with *Vibrio fischeri* and *Rhinella arenarum* tadpoles. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 3, p. 163–170, 2013.
- LUND-HOIE, KARE; FRIESTAD, H. O. Photodegradation of the Herbicide Glyphosate in Water. **Environmental contamination and toxicology**, v. 36, p. 723–729, 1986.
- MANASSERO, A. et al. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3875–3882, 2010.
- NAGARAJA, P.; BHASKARA, B. L. Sensitive spectrophotometric assessment of carbofuran using dapsone as a new chromogenic reagent in formulations and environmental samples. **Eclética Química**, v. 31, n. 4, p. 43–48, 2006.
- OLIVEIRA, M. C. et al. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

SAITÚA, H.; GIANNINI, F.; PADILLA, A. P. Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 204–210, 2012.

TZASKOS, D. F. et al. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 4, p. 399–405, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, O. OF W. et al. The Quality of Our Nation ' s Water. **Ground Water**, v. 305, n. August, p. 1–38, 1998.

VIDAL, E. et al. Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 14, n. 2, p. 366–377, 2015.

YADAV, V.; KAUR, P.; KAUR, P. Effect of light conditions and chemical characteristics of water on dissipation of glyphosate in aqueous medium. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 12, 2017.