



**I-201 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) E SEU PRINCIPAL METABÓLITO 2,4-DICLOROFENOL (2,4-DCP) ATRAVÉS DA ETAPA DE PRÉ-OXIDAÇÃO UTILIZANDO CLORO ATIVO E PERMANGANATO DE POTÁSSIO EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

**Márcia Cristina Martins Campos Cardoso<sup>(1)</sup>**

Química Industrial pela Universidade Vale do Rio Doce. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Técnico em Saneamento da Companhia Espírito Santense de Saneamento (Cesan).

**Edumar Ramos Cabral Coelho**

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo.

**Sabrina Firme Rosalém**

Licenciada em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Fernando Toscano Furlan**

Licenciado em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Panamá, 152 – Araçás – Vila-Velha – ES – CEP: 29103-031 – Brasil – e-mail: marcia.cardoso@cesan.com.br

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da etapa de pré-oxidação na remoção do herbicida 2,4 D e seu principal metabólito 2,4 DCP, utilizando o hipoclorito de cálcio em meio neutro e o permanganato de potássio em diferentes faixas de pH, e a técnica HPLC para determinação dos herbicidas. Os ensaios foram realizados em reatores estáticos (jarteste), utilizando água destilada para avaliar a interferência de possíveis interferentes da matriz (água de rio), na oxidação. As análises dos herbicidas foram realizadas por cromatografia líquida acoplada ao detector espectrofotométrico por arranjo de diodos. Os oxidantes hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio não se apresentaram como eficientes na remoção do herbicida 2,4 D, porém, para o metabólito 2,4 DCP após os primeiros minutos em contato com os oxidantes, a concentração diminui significativamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pré-oxidação; cloro ativo; permanganato de potássio; 2,4D; CLAE.

## INTRODUÇÃO

A agricultura é o setor que causa maior impacto nos recursos hídricos, e a sua intensificação tem concorrido para a degradação da qualidade desses recursos. Em busca de maior produção de alimentos, em pequenas áreas de cultivo e menor tempo, vários produtos químicos têm sido utilizados em função de melhores resultados.

O Brasil está entre os principais consumidores mundiais de agrotóxicos. A maior utilização dessas substâncias concentra-se na agricultura, especialmente nos sistemas de monocultura, em grandes extensões. São também utilizados em saúde pública, na eliminação e controle de vetores transmissores de doenças endêmicas. E ainda, no tratamento de madeira para construção, no armazenamento de grãos e sementes, na produção de flores, no combate a piolhos e outros parasitas, na pecuária, etc.

Dentre as diferentes classes de agrotóxicos, os herbicidas apresentam um problema especial de resíduos no meio ambiente, pois são aplicados diretamente no solo. A produção e o uso dos herbicidas têm aumentado mais rapidamente que qualquer outro agrotóxico.

Entre os numerosos agrotóxicos em uso, o herbicida ácido 2,4 D, tem sido amplamente usado em todo o mundo, e como consequência, tem sido frequentemente detectado em corpos d'água que são geralmente utilizados como fonte de abastecimento público.



No Brasil, a Portaria 518/2004 estabelece a concentração máxima de 30 µg/L para o herbicida 2,4 D. Portanto, torna-se necessário a avaliação de técnicas que possibilitem a remoção destas substâncias que apresentam risco à saúde humana.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a etapa de pré-oxidação, utilizando dois compostos diferentes, hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio na remoção do herbicida 2,4 D e seu principal metabólito 2,4 DCP, utilizando água destilada.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### HERBICIDA

O herbicida ácido 2,4 diclorofenóxiacético, é um herbicida hormonal do grupo dos fenoxiacéticos, e foi desenvolvido há mais de 60 anos, durante o programa da guerra química e biológica no período da segunda Guerra Mundial. É amplamente usado no Brasil e no mundo principalmente devido ao seu baixo custo. Seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida desta classe. Eles são usados pelos agricultores como herbicidas seletivos para controlar ervas daninhas de folhas largas nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo.

Neste trabalho foram utilizados os padrões dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP, ambos da Sigma Aldrich Chemical. Pureza 98%.

### PRÉ-OXIDAÇÃO

Os ensaios de pré-oxidação foram realizados em bancada com regime hidráulico descontínuo utilizando reatores estáticos (jarteste). Foi utilizada água destilada nos ensaios para avaliar a eficiência dos oxidantes sem a presença de possíveis interferentes presentes na água bruta. A concentração dos herbicidas utilizada foi de 100 µg. L<sup>-1</sup> e a concentração dos oxidantes foi de 0,50 mg. L<sup>-1</sup> para o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) e 1,0 mg. L<sup>-1</sup> para o cloro (Ca(ClO)<sub>2</sub>). A metodologia usada para os ensaios foi de acordo com as recomendações de Di Bernardo: A água foi adicionada em porções simultâneas nos jarros; os agitadores mecânicos foram programados para uma velocidade de rotação constante 90 rpm (100 s<sup>-1</sup>); a solução de oxidante foi colocada em frascos, de forma a obter a concentração desejada e colocados simultaneamente nos jarros; as amostras foram coletadas em tempos de contato diferentes: 10 e 90 minutos, em seguida realizou-se análises de residual do oxidante no espectrofotômetro e do herbicida no cromatógrafo líquido. Os ensaios foram realizados de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 1.

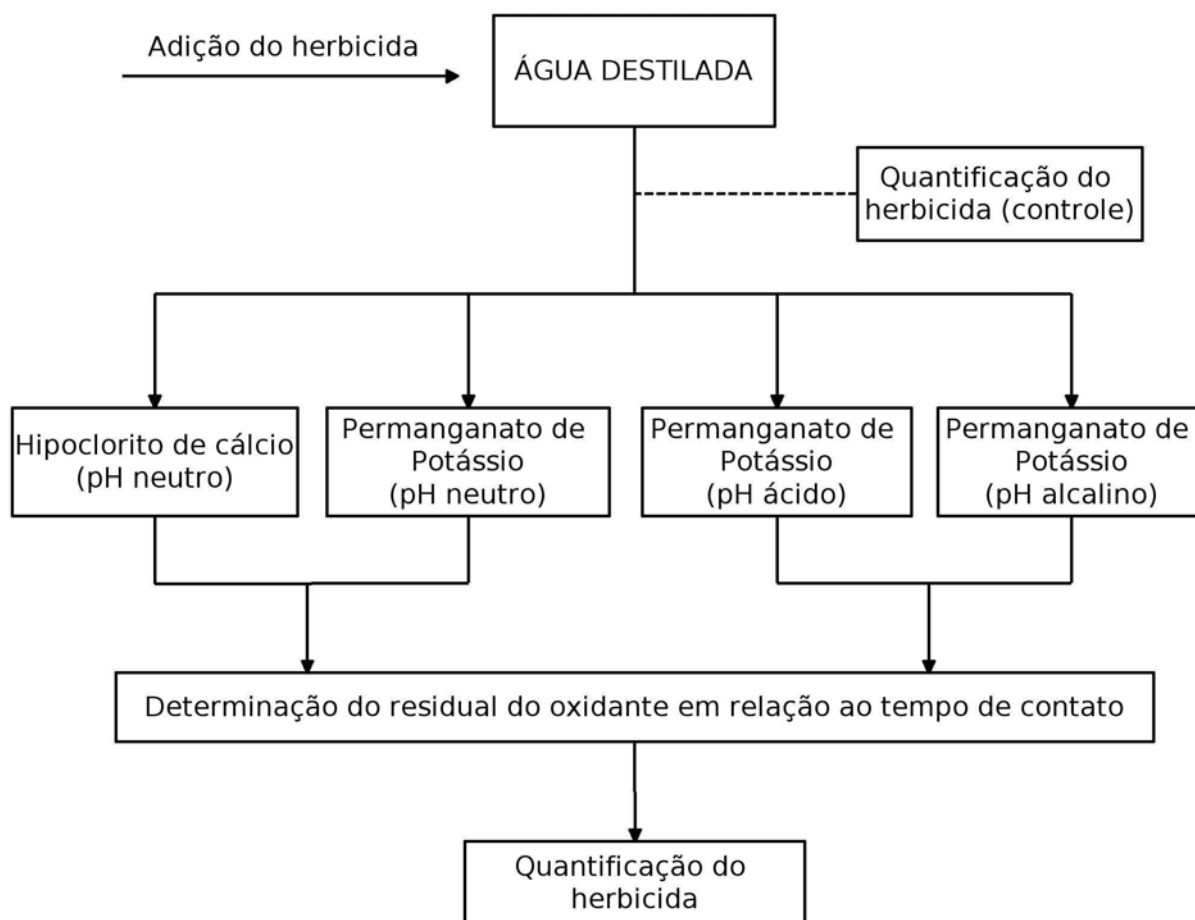


Figura 1: Fluxograma da Avaliação da pré-oxidação utilizando água destilada.

### PERMANGANATO DE POTÁSSIO

A solução de permanganato de potássio foi preparada diluindo-se 1,0 g em 1000 mL de água destilada e deionizada. A concentração dessa solução foi determinada através de uma padronização utilizando a solução de oxalato de sódio como padrão primário, e ácido sulfúrico 20%.

O ensaio de titulação foi realizado em triplicata para minimizar os possíveis erros operacionais. A concentração calculada da solução estoque de Permanganato de Potássio foi de 979,6 mg.L<sup>-1</sup>. A partir de uma diluição da solução estoque, preparou-se uma solução de menor concentração, 10 mg.L<sup>-1</sup> de permanganato de potássio.

A curva de calibração externa foi feita usando um espectrofotômetro em comprimento de onda de 525 nm. Para a preparação da curva analítica de calibração foram realizadas leituras de absorbância para sete concentrações de KMnO<sub>4</sub> diferentes que variaram de 0,5 a 3,5 mg.L<sup>-1</sup> em meio ácido (pH < 2,0). Na Figura 2 está representada a curva de calibração utilizada para a leitura de residual de permanganato de potássio.

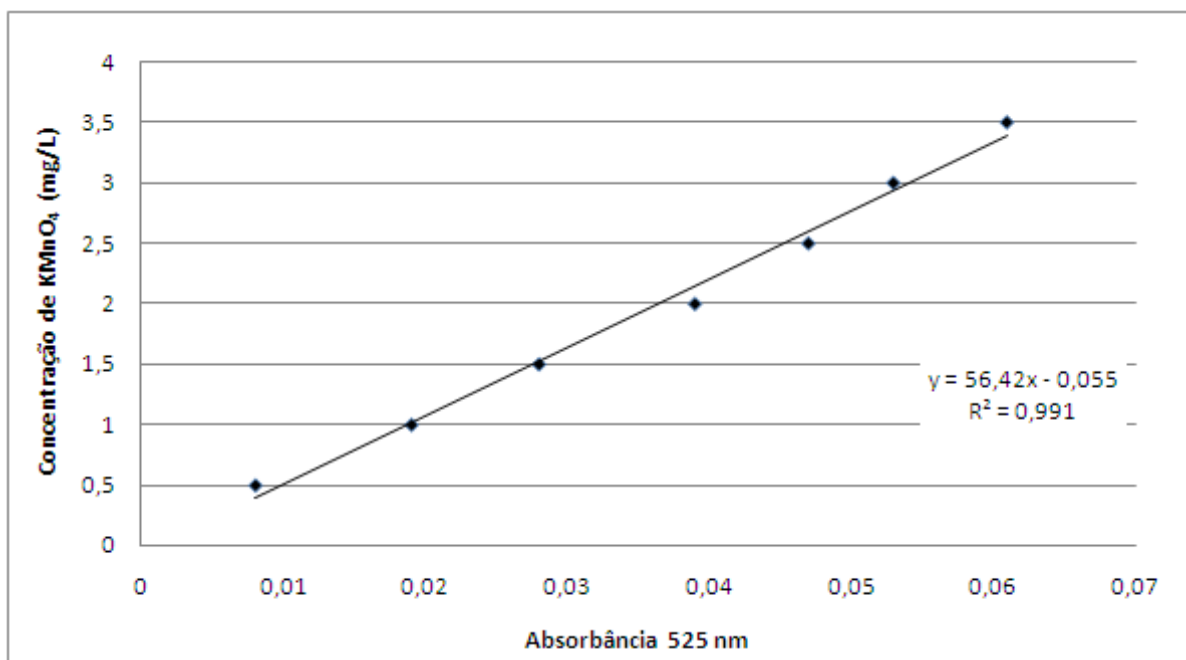


Figura 2: Curva de calibração permanganato de potássio obtida em um espectrofotômetro DR-2000 da HACH.

### HIPOCLORITO DE CÁLCIO

Para as análises de demanda de cloro livre foi utilizada uma solução de hipoclorito de cálcio. A determinação de cloro ativo em uma amostra, assim como a preparação da curva de calibração, foi feita através do método espectrofotométrico com DPD de acordo com o método 4500 do Standard Methods .

A solução foi preparada pesando 1,0 g de hipoclorito de cálcio e diluído para 1000 mL de solução. A determinação da concentração de cloro ativo nas soluções de hipoclorito foi realizada pelo método indireto iodométrico. O titulante escolhido foi o tiosulfato de sódio 0,1N, o qual foi padronizado com o padrão primário iodato de potássio, iodeto de potássio e ácido sulfúrico 20%, de acordo com a metodologia do Vogel. A concentração foi confirmada em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 515 nm com uma solução de tampão fosfato e DPD.

A curva de calibração externa foi utilizada para o cálculo da concentração de cloro residual nos ensaios com hipoclorito de cálcio. O ensaio para a construção da curva foi realizado com DPD, solução tampão de fosfato e oito concentrações de permanganato de potássio diferentes que variaram de 0,0 a 3,5 mg.L-1. A Figura 3 mostra a curva de calibração do cloro feita no espectrofotômetro da HACH modelo DR-2000 em comprimento de onda 515 nm.

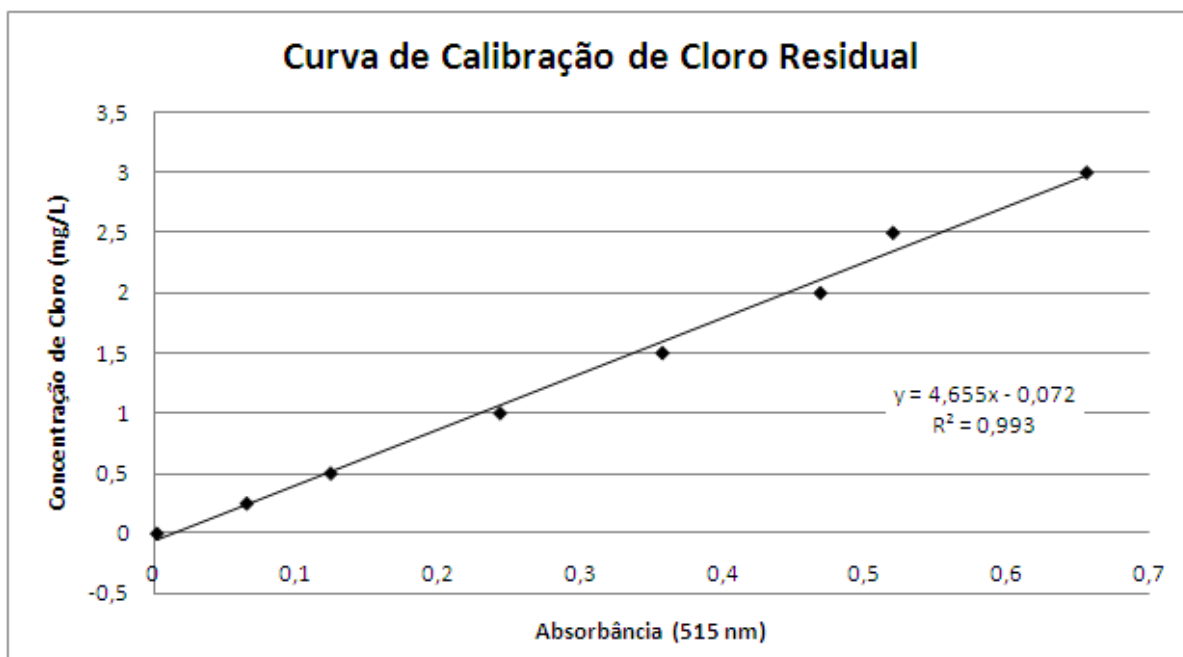


Figura 3: Curva de calibração cloro obtida em um espectrofotômetro DR-2000 da HACH.

### ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Para a detecção e quantificação de 2,4 D e do 2,4-Diclorofenol foram feitas as curvas analíticas nas concentrações 30; 50; 100; 250; 500; 750 e 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para a obtenção das curvas analíticas e leitura das amostras, foi utilizado um cromatógrafo da Shimadzu LC -20AT com uma coluna Lichrospher 100 RP-18, 5  $\mu\text{m}$ , 250X4mm - MERCK, acoplada à uma pré-coluna Lichrospher 100 RP-18, 5 m, 4X4mm - MERC. Detector espectrofotométrico por arranjo de diodos utilizado na faixa 220-240nm, fase móvel com 70:30 acetonitrila/água ultrapura, pH 3,85 (ácido fosfórico) operando no modo isocrático, vazão de 0,6  $\text{mL min}^{-1}$  e volume injetado de 10  $\mu\text{L}$ . Essas condições foram selecionadas após estudos experimentais e injetadas em triplicata.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados observados na Tabela 1 não demonstram alterações significativas na remoção do 2,4 D para nenhum dos oxidantes utilizados em nenhuma faixa de pH e são equivalentes aos resultados encontrados nos ensaios utilizando água natural, que foram realizados em estudos anteriores, o que leva a concluir que as substâncias presentes na água não interferem no processo de oxidação do 2,4 D utilizando cloro ativo e permanganato de potássio, e que a concentração dos oxidantes utilizada foi suficiente para avaliar a oxidação da matéria orgânica e do herbicida.

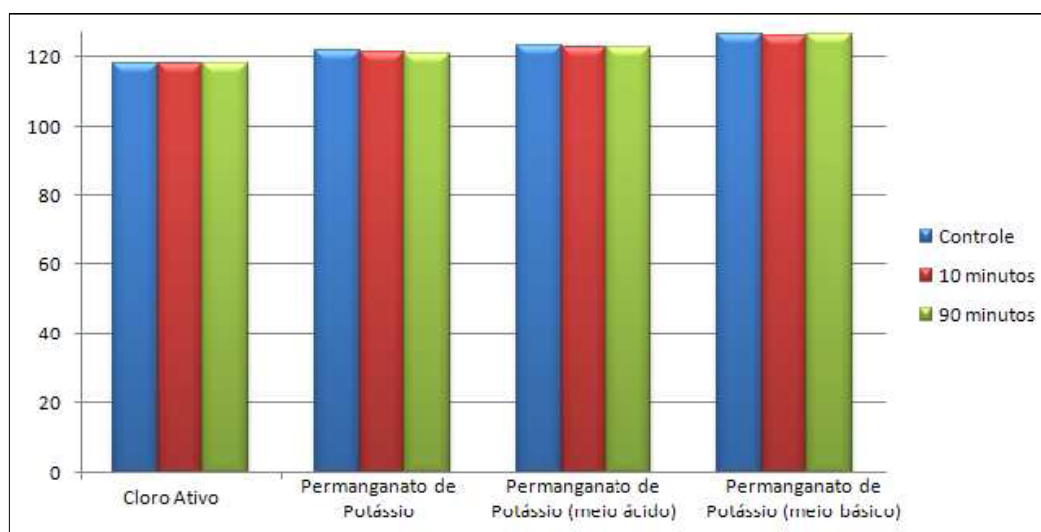


**Tabela 1. Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2,4D em água destilada.**

Composição das amostra	Concentração 2,4 D $\mu\text{g L}^{-1}$
Água DD + Cloro (branco)	ALD
Água DD + 2,4 D (controle)	118,2
Água DD + 2,4 D + Cloro (após 10 min)	117,9
Água DD + 2,4 D + Cloro (após 90 min)	118
Água DD + $\text{KmnO}_4$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 D (controle)	121,9
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4$ (após 10 min)	121,5
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4$ (após 90 min)	121,0
Água DD + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 D (controle)	123
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (após 10 min)	122,7
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (após 90 min)	122,5
Água DD + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 D (controle)	126,5
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (após 10 min)	126,2
Água DD + 2,4 D + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (após 90 min)	126,3

**ALD = Abaixo limite de detecção; Água DD = água destilada.**

Através da Figura 4, comparando os diferentes oxidantes e condições de análises, pode-se observar que os resultados encontrados para os diferentes oxidantes foram bem próximos, e que não houve evolução no processo em relação ao tempo de contato para nenhum dos oxidantes e as diferentes condições de análises.



**Figura 4:** Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D em água destilada.



A Tabela 2 apresenta os resultados para o metabólito 2,4 DCP .

**Tabela 2. Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2,4DCP em água destilada.**

Composição das amostra	Concentração 2,4 D $\mu\text{g L}^{-1}$
Água DD + Cloro (branco)	ALD
Água DD + 2,4 DCP (controle)	89,2
Água DD + 2,4 DCP + Cloro (após 10 min)	ALD
Água DD + 2,4 DCP + Cloro (após 90 min)	ALD
Água DD + $\text{KmnO}_4$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 DCP (controle)	89,9
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4$ (após 10 min)	14,1
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4$ (após 90 min)	ALD
Água DD + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 DCP (controle)	88,8
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (após 10 min)	ALD
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4 + \text{H}^+$ (após 90 min)	ALD
Água DD + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (branco)	ALD
Água DD + 2,4 DCP (controle)	91,5
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (após 10 min)	ALD
Água DD + 2,4 DCP + $\text{KmnO}_4 + \text{OH}^-$ (após 90 min)	ALD

**ALD = Abaixo limite de detecção; Água DD = água destilada.**

A Tabela 2 mostra que nos ensaios de pré-oxidação utilizando o cloro ativo o metabólito 2,4 DCP não foi detectado a partir dos 10 minutos em contato com o oxidante.

Com o permanganato de potássio em meio neutro houve uma redução de 76% nos 10 primeiros minutos, e após 90 minutos em contato com o oxidante não foi detectado 2,4 DCP. Adicionando ácido ou base ao meio com o permanganato de potássio o 2,4 DCP não foi detectado após 10 minutos de contato com o oxidante, nessas faixas de pH (3,0 e 9,0) a reação foi mais rápida.

A Figura 5 mostra que os processos utilizando o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio tanto, em meio ácido quanto em meio básico apresentaram comportamento muito parecidos. Apenas o permanganato de potássio em meio neutro apresentou resíduos do herbicida 2,4 DCP após os 10 minutos de contato, e nas demais condições experimentadas, o herbicida se encontra abaixo do limite de detecção após este tempo

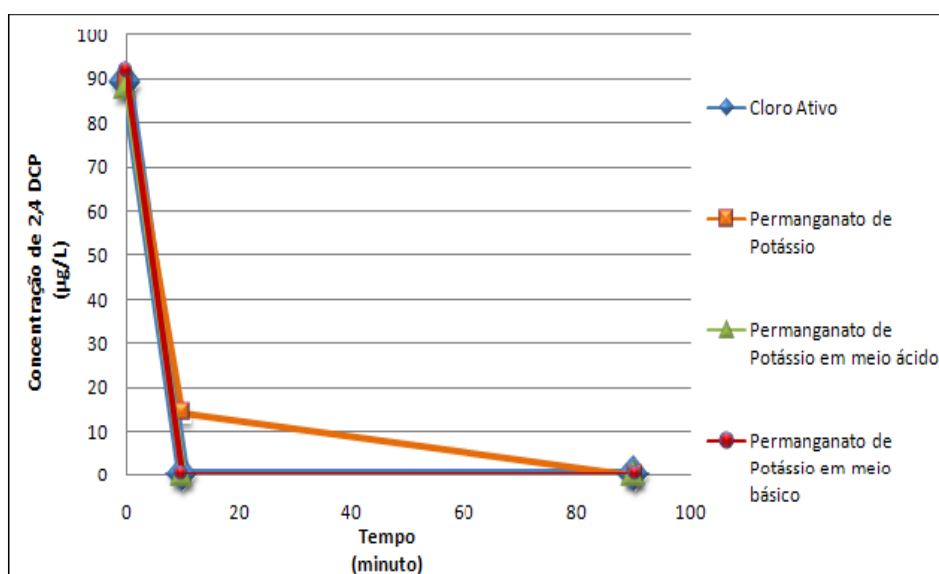


Figura 5: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 DCP em água destilada.

## CONCLUSÕES/ RECOMENDAÇÕES

A etapa de pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio não apresentou resultados efetivos na remoção do herbicida 2,4 D.

A etapa de pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio para o herbicida 2,4 DCP se mostrou bastante eficiente, uma vez que após a etapa de pré-oxidação não foi detectado a presença do 2,4 DCP, entretanto é necessário uma investigação a respeito dos novos compostos gerados, para saber se este processo é viável ou se produtos ainda mais nocivos estão sendo gerados.

A etapa de pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio para o herbicida 2,4 DCP em meio neutro removeu mais de 80% do herbicida após os 10 primeiros minutos, e após os 90 minutos o herbicida não foi detectado. A oxidação em meio ácido foi mais rápida, após os 10 primeiros minutos o herbicida não foi detectado. A dosagem do oxidante se mostrou eficaz para a concentração do herbicida estudada, e permitiu inferir que não é necessário aumentar o consumo destes produtos para se conseguir estes resultados.

Sugere-se avaliar outros métodos de oxidação para a remoção do herbicida 2,4 D e seu metabólito 2,4 DCP.

Utilizar a técnica de HPLC acoplada ao espectrômetro de massas para identificar os produtos de formação gerados a partir da oxidação do herbicida 2,4 DCP com os oxidantes permanganato de potássio e cloro ativo, e assim determinar se este processo é viável do ponto de vista toxicológico, se os produtos gerados são menos nocivos que os produtos iniciais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP e ao CNPq pelo financiamento das pesquisas na rede PROSAB 5 e a Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN) pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSALÉM, S.F. Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo/UFES, 2007.
2. FARIA, L.J.S. Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Campinas/UNICAMP, 2004.
3. LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE). Métodos Cromatográficos de Análise. São Carlos. RiMa, 2004.
4. AMARANTE JUNIOR, O. P. de, BRITO, N. M., SANTOS, T. C. R. dos et al. Study of the adsorption/desorption of the 2,4-d in soils using chromatographic technique. *Eclet. Quím.* vol. 27, pp. 253-261, 2002. MEYER, S. T. (1994). O uso de cloro na desinfecção de Águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, pp. 99–110.
5. MANGAT, S. S.; ELEFSINIOTIS, P. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) in sequencing batch reactors. *Water Research*, n. 33, p. 861§867, 1999.
6. HEE, S. Q.; SUTHERLAND, R. The phenoxyalkanoic herbicides. *Chemistry analysis and environmental pollution*, n. 1, 1981.
7. WALTERS, J. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Sacramento, CA: [s.n.], 1998. Department of Pesticide Regulation.
8. VOGUEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 5th. ed. [S.l.]: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1989.
9. BERNARDO, L. D.; BERNARDO, A. D.; CENTURIONE, P. Ensaio de Tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. [S.l.]: RiMa, 2002.
10. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. 20th. ed.[S.l.]: New York: American Public Health Association, 2000.