



II-076 - ESTUDO DA REDUÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO HERBICIDA ROUNDUP ATRAVÉS DE UV/H₂O₂ E MODELAGEM NEURAL DO PROCESSO

Lorena Portela Brazuna⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Química pela Escola de Engenharia Química de Lorena – Universidade de São Paulo

Oswaldo Luiz Cobra Guimarães

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade de Taubaté. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Hélcio José Izário Filho

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Mestre em Engenharia de Materiais pela FAENQUIL. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ/UNICAMP). Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar

Engenheiro Bioquímico pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Mestrado em Engenharia Química pela EEL/USP. Doutorando em Química Analítica pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar).

Marcelo Rodrigues de Holanda

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5 Escola de Engenharia Química de Lorena – USP, Bairro Campinho, Lorena Estado de São Paulo - CEP: 12602-810 - Brasil - Tel: (12)31595096 - e-mail: oswaldocobra@debas.eel.usp.br

RESUMO

O glifosato (comercializado pela Monsanto com o nome de Roundup) é uma das moléculas mais eficientes já introduzidas no mercado para controle de plantas daninhas e, por isso, seu uso continua em expansão em todas as principais áreas agrícolas do mundo, devido também às propriedades ambientais favoráveis – forte fixação aos solos e rápida degradação por microrganismos em compostos naturais.

Mas, 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. A ação do glifosato, segundo o Centro de Controle de Intoxicação da Unicamp, é cumulativa e o grau de intoxicação depende também do tempo de contato.

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 degradação do herbicida Roundup (princípio ativo glifosato) através da medição de valores da Demanda Química de Oxigênio e obtenção de um modelo neural híbrido (dados reais combinados com dados provenientes de modelo neural) preditivo para a Demanda Química de Oxigênio de soluções aquosas contendo o herbicida Roundup.

PALAVRAS-CHAVE: Roundup, Glifosato, H₂O₂/UV, Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Total.

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. A Figura 1 apresenta a estrutura química da molécula do glifosato.

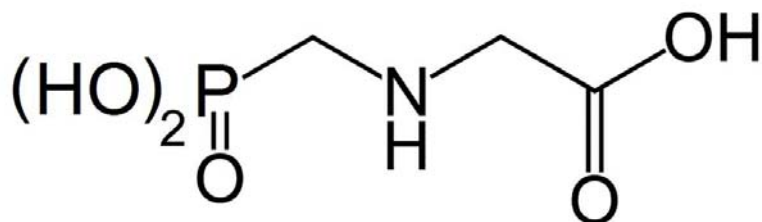


Figura 1 – Estrutura Química do Glifosato (Princípio ativo do Roundup).

Amarante Junior et al. (2002) realçam que três tipos de glifosato vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados por Monsanto e vendidos como Roundup), 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).

Como citado anteriormente, apesar do glifosato ser considerado 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. Estes dados sugerem que o glifosato altera temporariamente as populações microbianas no solo e as doses altas influenciam significativamente as mesmas.

Produtos herbicidas como o glifosato foram criados exatamente para ser tóxicos e biocidas, isto é, para eliminar algumas espécies de seres vivos, cuja ação é danosa aos interesses do homem. Eles são encontrados por toda parte, porque sua ação vai mais além daquela para a qual ele foi originalmente fabricado: contamina o solo, o ar, a água (até mesmo as águas subterrâneas), a chuva, as plantas e tudo que estiver no ambiente. Seus resíduos exercem ação contaminadora sobre aves, peixes, animais e plantas silvestres, animais domésticos, até chegar aos seres humanos.

Deste modo, fazem-se necessários estudos acerca da remoção/degradação de resíduos deste herbicida, visto seu potencial toxicológico e a falta de legislação sobre níveis de contaminação nos diversos ambientes.

A remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Processos Oxidativos Avançados são caracterizados, em termos de modelagem matemática, como processo multidimensionais, com muitas variáveis de entrada e saída, envolvendo interações entre as variáveis de entrada. A modelagem matemática destes processos se caracteriza por modelos de radiação, com acentuada complexidade matemática. Neste aspecto, redes neurais se adaptam perfeitamente a processos multidimensionais e com complexidade matemática.

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Uma tecnologia capaz de oxidar compostos orgânicos de difícil degradação e muitas vezes com baixas concentrações é a dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), considerada como tecnologia “limpa”, pois não gera subprodutos sólidos.

Esta tecnologia utiliza o radical hidroxila para oxidar contaminantes ambientais. Processos oxidativos são 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 2,8 V (Colonna et al., 1999). Eles 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.

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



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. 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) (Colonna et al., 1999):

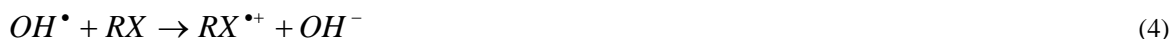
- Abstração de Hidrogênio



- Adição Eletrofílica



- Transferência de Elétrons



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.

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

(Shifu e Yunzhang) em 2006 realizaram um trabalho publicado na Elsevier que gerou as seguintes conclusões: O Glifosato é facilmente degradado por fotocatalise assistida de TiO_2 em dispersão aquosa sobre irradiação por luz UV. A melhor condição tecnológica para degradação de $2,5 \times 10^{-4}$ molar de glifosato à temperatura ambiente foi uma concentração de 6g/L de TiO_2 . A acidez ou alcalinidade média são favoráveis para a degradação do Glifosato. As concentrações ótimas de Fe^{3+} e Cu^{2+} são 0.0196 e 0.01 mM, respectivamente. As concentrações ótimas de H_2O_2 , $(S_2O_8)^{2-}$ e BrO_3^- são 0.1, 1.0 e 0.5 mM, respectivamente. A adição de pequenas quantidades de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , $(SO_4)^{2-}$, Cl^- e Br^- não apresentaram resultados eficientes na fotodegradação do glifosato.

(Chen et al.) Também em 2006 e também na Elsevier, concluiu que o glifosato pode ser eficientemente fotodegradado no sistema ferrioxalato. A eficiência de liberação de ortofosfatos aumenta com o decréscimo de concentrações iniciais de Glifosato. Os valores de pH e íons oxalato são os fatores chaves para a fotoreatividade em sistema ferrioxalato desde que eles dominem a especialização predominante de íons ferrioxalato e afetem a geração de radicais OH^\bullet . A eficiência de liberação de ortofosfatos de Glifosato aumenta com o decréscimo da razão Fe(III)/oxalato e o Glifosato pode ser eficientemente fotodegradado para pH entre 3,5 e 5.

A degradação de Glifosato no sistema ferrioxalato é principalmente atribuída ao ataque de radicais OH^\bullet seguida por despejo de C-N para produzir ácido aminometilfosfônico (AMPA) e despejo de C-P para produzir sarcosina.

Os complexos binários e ternários de Glifosato com Fe(III) e $(C_2O_4)^{2-}$ devem ser parcialmente responsabilizados pela degradação de Glifosato.

Esta fotodegradação deve ser aumentada pela decomposição de radicais reativos produzidos através do ligand - to - metal charge transfer (LMCT) de complexos férricos do Glifosato.

REDES NEURAIS

Redes neurais artificiais são inspiradas no comportamento do cérebro humano, onde bilhões de neurônio interconectados processam uma grande quantidade de informações. Redes neurais é definida “como um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano”. Pode considerar uma rede neural como uma “caixa de processamento”, que pode ser treinada para que, a partir de um conjunto de entradas (input) forneça um conjunto de saída (output) (Cerqueira, E.O., 2001).

Em analogia aos neurônios biológicos, os neurônios artificiais também possuem uma estrutura de processamento central (soma, ou mais comumente chamada net) e ramificações de entrada (dentrítos) e saída (axônio). A Figura 2 exemplifica esta configuração.

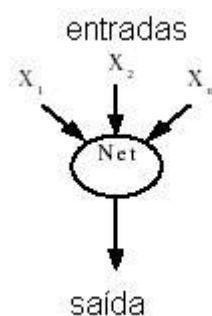


Figura 2 - Estrutura Básica do Neurônio Artificial.

A Teoria de Redes Neurais vem se consolidando como uma ferramenta eficiente para o tratamento de problemas nos quais grande quantidade de massas de dados e um grande conjunto de variáveis de processo devem ser modelados e analisados, e sua teoria envolve aspectos estatísticos e computacionais e aspectos de otimização (Kovács, Z.L., 1996).

É salientado a capacidade de trabalho das redes neurais com fenômenos não-lineares e que esta capacidade é uma poderosa ferramenta para a indústria de processos químicos, onde a não-linearidade é quase constante, sendo que na rede neural, as não-linearidades são introduzidas pelas funções de transferência (Giordani, D.S., 2003).

A aplicação de redes neurais na área de Engenharia Química e Ambiental é relativamente recente, no tocante à modelagem e controle de processos químicos (Silvares, A. F. M., 2001).

O crescimento das aplicações das redes neurais nas Ciências Ambientais como uma técnica poderosa, flexível e portadora de aspectos estatísticos apropriados para reconhecimento de padrões (Olden, J.D., Jackson, D.A., 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

O H_2O_2 30% foi utilizado em todos os procedimentos fotooxidativos e NaOH e H_2SO_4 , 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. Ao final de cada experimento o sistema, para fins de lavagem, foi preenchido com solução levemente ácida e recirculado.

Análises de DQO foram realizadas de acordo com a metodologia padrão (Standard Methods 20ª Edition, 1998), que consiste em digestão em tubo fechado, seguida de determinação espectrofotométrica em 620 nm. As soluções aquosas do herbicida foram preparadas com água destilada e deionizada.

A Figura 3 apresenta o esquema laboratorial utilizado no processo de degradação do herbicida Roundup.

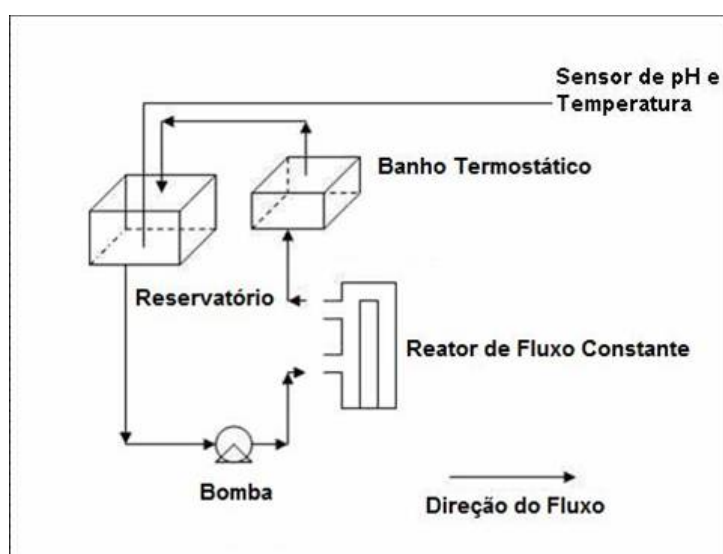


Figura 3 - Esquema Laboratorial.

A Tabela 1 apresenta os valores mínimo e máximo das variáveis de entrada, baseada em um Planejamento Fatorial Completo (2^3) para o estudo da Demanda Química de Oxigênio.

Tabela 1 - Níveis das Variáveis de Entrada.

pH	Temperatura (°C)	H ₂ O ₂ (mL)
2	25	2
12	35	5

Em relação à metodologia de modelagem matemática e análises estatísticas foram utilizados os softwares Minitab R13 e MatLab R 6.5.

RESULTADOS E ANÁLISES

Em sua fase inicial, o objetivo do trabalho foi o delineamento dos valores mínimo e máximo do domínio das variáveis de entrada do processo. Alguns resultados já indicaram a degradação do herbicida pela ação combinada de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio, conforme Tabela 2

Tabela 2 – 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. Observou-se uma melhor performance do processo em pH fortemente ácido e no nível de temperatura mais baixo (25 °C). A influência destas variáveis deve ser 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 devem ser 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. Observou-se um ponto crítico, a partir do qual a redução da DQO decresce sensivelmente. É amplamente considerado que o primeiro passo no processo H₂O₂/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 $\bullet OH$ (Mohey et al., 2003), reação dada pela Equação 5:



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. 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.

A Figura 4 apresenta os efeitos principais das variáveis de entrada sobre a variável de saída do processo (Variação ou Delta da Demanda Química de Oxigênio).

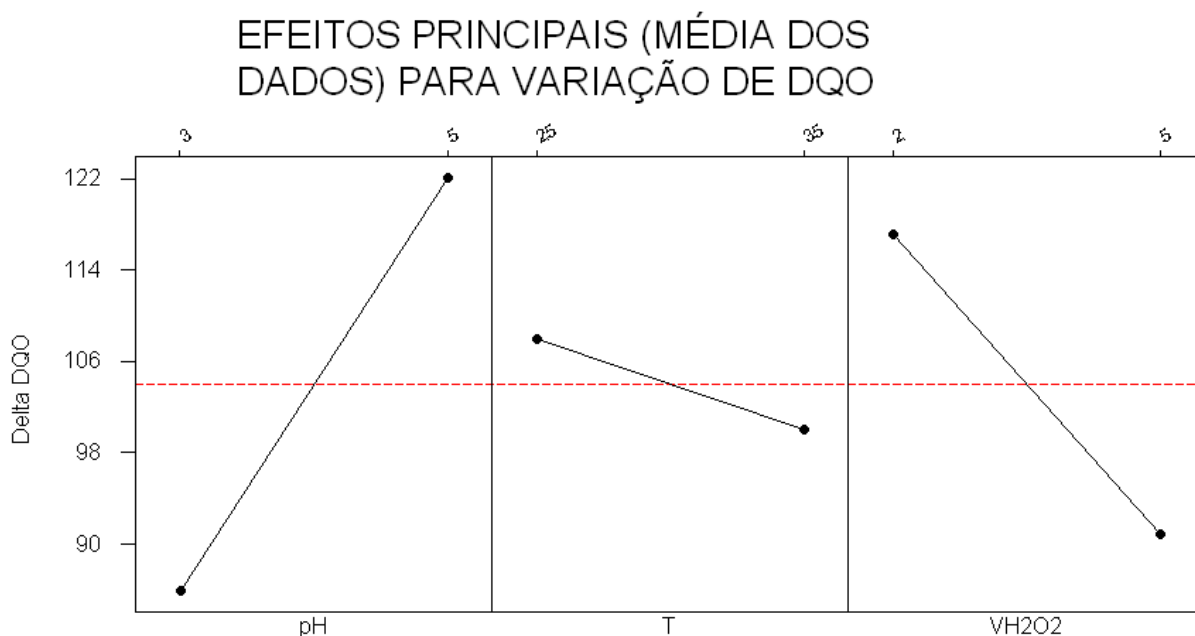


Figura 4 – Gráfico de Efeitos Principais.

Após a fase de delineamento do processo foi implementado um Planejamento Fatorial Completo 2^3 . Os níveis das variáveis de entrada e os valores da variável resposta (Delta DQO) são apresentados na Tabela 3. Delta de DQO é obtido pela diferença entre a DQO original e a DQO após o processo fotocatalítico baseado na interação entre radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio.

Tabela 3 - Planejamento Fatorial Completo 2³

pH	T(°C)	VH ₂ O ₂ (mL)	DQO(O ₂ mg/L)	Delta DQO
5	25	5	412,56	19,77
5	25	2	305,67	99,00
3	35	2	412,33	20,00
5	35	5	342,33	90,00
3	25	5	352,33	80,00
3	25	2	279,00	153,33
3	35	5	329,00	103,33
5	35	2	305,67	45,78

O Planejamento fatorial conduziu a um modelo de regressão polinomial dado por:

$$\text{Delta DQO} = 1255,67 - 153,011 \cdot A_2 - 39,1145 \cdot B_2 - 193,556 \cdot C_2 + 5,1125 \cdot A_2 \cdot B_2 + 12,8542 \cdot A_2 \cdot C_2 + 6,8825 \cdot B_2 \cdot C_2 - 0,5535 \cdot A_2 \cdot B_2 \cdot C_2.$$

Este modelo polinomial gerou 100 pontos que “alimentaram o modelo neural”, sendo dívidos em 50% (conjunto de treinamento), 25% (conjunto de validação) e 25% (conjunto de teste). Os valores obtidos para os coeficientes de correlação de Pearson para estes conjuntos apresentaram-se acima de 0,98, indicando o poder de generalização do modelo obtido para a predição da Demanda Química de Oxigênio através de um mapeamento $\text{Delta DQO} = f(T, \text{Volume de H}_2\text{O}_2, \text{Temperatura})$.

O modelo neural implementado foi caracterizado com três neurônios na camada de entrada, representando pH, Temperatura e Volume de Peróxido de Hidrogênio e um neurônio na camada de saída representando a variável de resposta Decréscimo de Demanda Química de Oxigênio. A camada oculta foi caracterizada com 5 neurônios.

CONCLUSÕES

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. Estudos relacionados a otimização destes valores ainda devem ser efetuados, como por exemplo a adição de reagente fenton e estudos sobre radiação solar.

Ressalta-se que estudos ainda devem ser efetuadas para a caracterização da mineralização do herbicida em solução aquosa, como por exemplo Análise de Carbono Orgânico Total.

O Modelo Neural obtido caracterizou-se com bom poder de generalização em função dos Coeficientes de Correlação de Pearson obtidos nas fases de treinamento, validação e teste, indicando a potencialidade do método como preditor da Demanda Química de Oxigênio em função de pH, Temperatura e Volume de Peróxido de Hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Aleboyeh, A., ALEBOYEH, H. e MOUSSA, Y. ““Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange”. *Dyes and Pigments*. Nº57, p.67-75, 2003.
- 2- Amarante, Jr., O. P.; dos Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L.; *Quim. Nova* 2002, 25, 420.
- 3- 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;
- 4- STANDARD METHODS, For examination of Water and WasteWater, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA, 20ª Edition, Washington, D.C., 1998.
- 5- CERQUEIRA, E.O., Andrade, J.C., Poppi, R.J., Redes Neurais e suas aplicações em Calibração Multivariada, *Química Nova*, Vol. 24, No. 6, pp. 864-873, 2001;



- 6- Giordani, D.s., 2003, Estudo Comparativo entre Observador de Estado não-Linear de Alto Ganho e Calorimetria Associada a Redes Neurais Artificiais para Previsão de Composição de Copolímeros Produzidos em Emulsão com Altos Teores de Sólidos, Tese de Doutorado, 2003.
- 7- Centro de Controle de Intoxicação da Unicamp
- 8- KOVÁCS, Z.L., Redes Neurais Artificiais Fundamentos e Aplicações, Editora Livraria Física, 1996;
- 9- Silvaes, A. F. M., Modelagem matemática de reatores fotoquímicos aplicados ao tratamento de efluentes, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001;
- 10- Olden, J.D., Jackson, D.A., Illuminating the “black box”: a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks, *Ecological Modelling*, 154, p. 135-150, 2002;