

## II-479 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA DE TIOFANATO METIL PELO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

**Elton Yuki Shirata Costa**

Aluno da 5ª Etapa do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto.

**Fabio Paiva Balan**

Aluno da 5ª Etapa do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto.

**Ruy Ribeiro da Silva Jr**

Aluno do programa de Mestrando profissionalizante em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto.

**Maristela Silva Martinez<sup>(1)</sup>**

Química pela USP Ribeirão Preto. Mestre e Doutora em Físico-Química pelo IQ de São Carlos USP. Professora Titular do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Angico, 507 Jardim Recreio – Ribeirão Preto -SP - CEP: 14040-240 - Brasil - Tel: (16) 36308225 - e-mail: mmartinez@unaerp.br

### RESUMO

A elevação da produtividade total na agricultura está fundamentalmente associada ao uso de produtos fitossanitários, os quais se tornaram essenciais para a sustentabilidade do cultivo moderno. Dentre as aplicações dos agroquímicos, a utilização de fungicidas é considerada uma das principais medidas de controle de doenças de lavouras, com destaque para o Tiofanato Metílico, fungicida sistêmico amplamente empregado no controle de inúmeras doenças fúngicas em diversas culturas. Apesar da sua importância, tem-se observado que o uso de agroquímicos tem provocado problemas ambientais e à saúde humana, principalmente devido à geração e descarte de diversos efluentes contaminados, como ocorre nas atividades desenvolvidas em laboratórios de pesquisa, onde geralmente são produzidas e acumuladas variadas soluções contendo altas concentrações do fungicida Tiofanato Metílico. Na busca por tecnologias para a remoção desses poluentes orgânicos no meio ambiente, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que se baseiam na formação de radicais hidroxila (OH•), que promovem a mineralização dos compostos orgânicos tóxicos dos efluentes. Nesse contexto, avaliou-se o potencial de aplicação de um sistema oxidativo com a radiação UV isolada e combinada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação do fungicida comercial Tiofanato Metílico em solução aquosa. Os ensaios oxidativos foram realizados em um sistema de fluxo contínuo com reciclo, variando-se as dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o pH inicial da solução. Cada ensaio teve um período de duração de 120 minutos, sendo retirada do reservatório do reator uma amostra a cada 10 minutos. As concentrações residuais do fungicida foram determinadas através de um método colorimétrico antecedido por extração em fase sólida. O potencial de aplicação do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para degradação do fungicida mostrou-se satisfatório em termos de mineralização e degradação do composto ativo, sofrendo influência do pH e da dosagem de oxidante, enquanto que a incidência de radiação ultravioleta sozinha não conseguiu reduzir valores significativos das concentrações do contaminante. A maior eficiência do processo foi alcançada quando aplicado uma dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalente a 563 mg/L estando a solução com o pH 5, gerando uma redução de 51% da concentração inicial do contaminante e uma redução de 73 % do Carbono Orgânico Total da solução.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos oxidativos avançados; degradação; Tiofanato Metílico.

### INTRODUÇÃO

A agricultura mundial tem passado por importantes mudanças, cujo resultado final tem sido a crescente necessidade de aumento da produtividade. A elevação da produtividade total na agricultura está fundamentalmente associada ao uso de produtos fitossanitários modernos, pois o desenvolvimento de pragas e doenças nas lavouras pode ser um fator de forte influência no desenvolvimento e produtividade na agricultura. (VICENTE et AL, 2001). Os produtos fitossanitários são essenciais para a sustentabilidade do cultivo, no entanto Schulz (2004) alerta que, apesar da sua importância, tem se observado que o uso de pesticidas tem provocado problemas ambientais e à saúde humana. Dentre os diversos agroquímicos utilizados, podemos destacar o Tiofanato Metílico, fungicida sistêmico pertencente ao grupo químico Benzimidazol, empregado no

Brasil no controle de inúmeras doenças fúngicas em diversas culturas, na forma de pulverizações da parte aérea e em tratamento de sementes.

No Laboratório de Biotecnologia da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP são produzidas e acumuladas soluções contendo altas concentrações de Tiofanato Metílico (1000 mg/L), fungicida que é atualmente utilizado pelo laboratório em diversos processos de desinfecção de plantas.

Estes efluentes gerados no laboratório de biotecnologia são considerados persistentes ao meio ambiente e altamente tóxicos para organismos aquáticos, não devendo, entretanto, serem diretamente lançados nos corpos d'água sem um tratamento prévio.

Na busca por tecnologias para a remoção desses poluentes orgânicos no meio ambiente, podemos destacar os variados Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que devido ao seu alto poder de oxidação ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ) promovem a mineralização dos compostos orgânicos tóxicos. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). As tecnologias envolvendo o tratamento por transferência de fase, como por exemplo, filtração por membranas ou adsorção por carvão ativado, tem a desvantagem de apenas transferir o contaminante de fase sem que ele seja de fato destruído; enquanto que nos Processos Oxidativos Avançados os contaminantes são degradados e transformados em compostos inócuos como dióxido de carbono e água (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

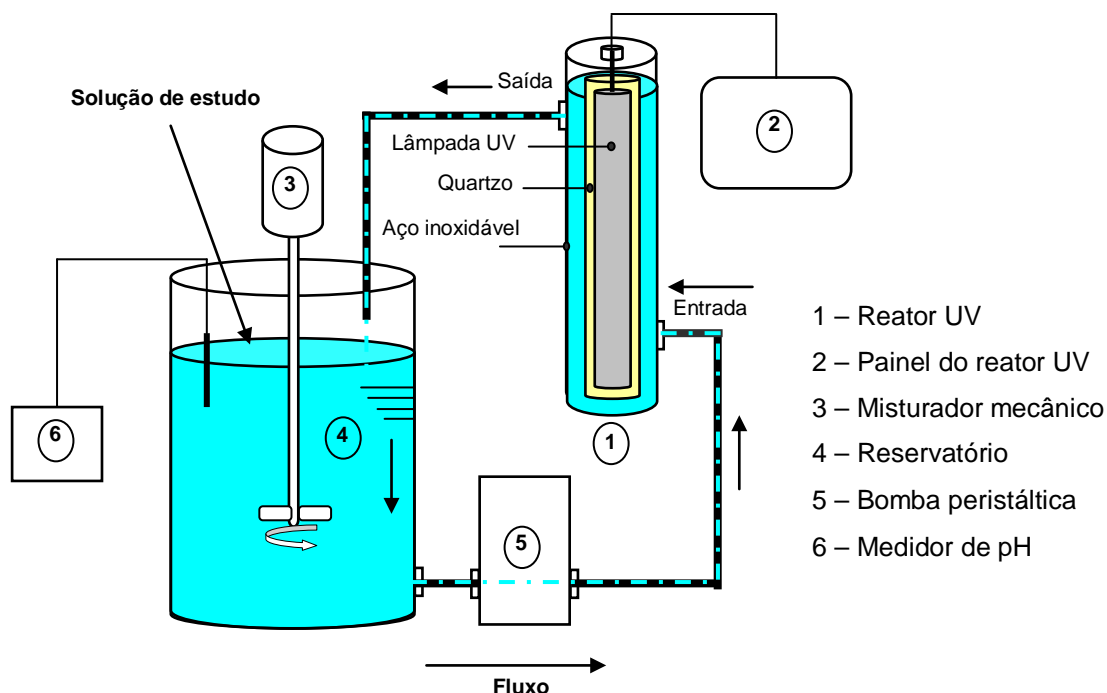
Neste estudo, foi avaliada a degradação do fungicida Tiofanato Metílico presente no efluente gerado pelo laboratório de biotecnologia da UNAERP, mediante a aplicação do processo oxidativo avançado combinado  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio oxidativo combinando com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi realizado em um sistema de Fluxo contínuo composto por um reator Sibrape® de volume útil de 650 mL com lâmpada UV Philips® modelo PL-L de 55W com fornecimento de 17W de UVC a 254nm; uma bomba peristáltica para o reciclo, um misturador mecânico com 06 pás planas e um reservatório com capacidade para 8 litros de efluente (Figura 1).

Para os ensaios de oxidação foram utilizados 8 litros de solução de estudo, sendo esta preparada com água Mille-Q® e o fungicida comercial (Cercobin® 700 WP com Ingrediente ativo de 70% (fabricado pela IHARABRAS), de modo que a solução obtivesse uma concentração de 1000 mg/L de Tiofanato Metílico (aproximadamente 1400 mg/L do produto comercial).

Todos os ensaios oxidativos foram realizados no mínimo em duplicata, com três variações das dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1125 mg  $\text{L}^{-1}$  ( $\approx 50 \text{ ml}$ ), 563 mg  $\text{L}^{-1}$  ( $\approx 25 \text{ ml}$ ) e 225 mg  $\text{L}^{-1}$  ( $\approx 10 \text{ ml}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente em cada ensaio.



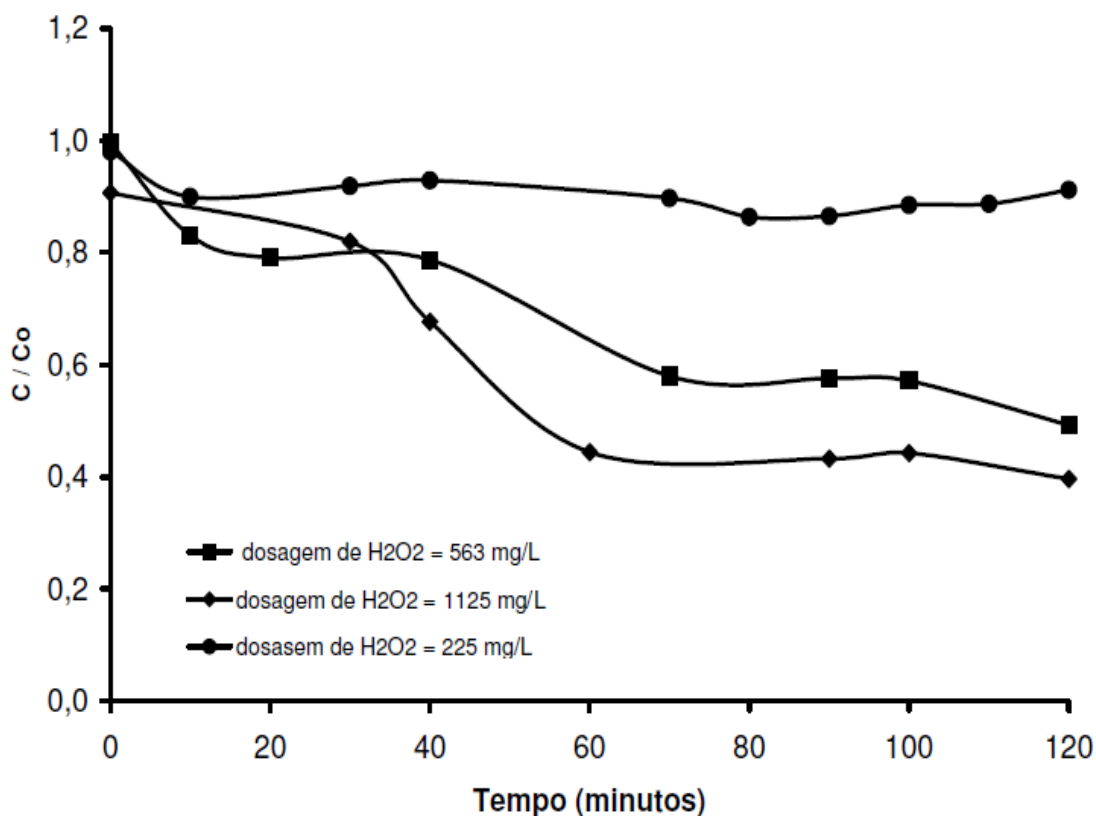
**Figura 1 - Esquema do circuito do Ensaio  $H_2O_2/UV$**

As Concentrações de Tiofanato Metílico foram determinadas através de método espectrofotométrico após sua extração em fase sólida. A extração foi procedida baseada nas recomendações de Colina e colaboradores com algumas adaptações; sendo a extração realizada em coluna C18 e a eluição feita com acetonitrila. A coluna foi ativada pela passagem de 5 mL de acetonitrila seguido de 20 mL de água Milli-Q®, sendo a eluição também realizada com a passagem de 5 mL de acetonitrila (COLINA et al., 1994). As análises da concentração de tiofanato metil foram realizadas em um espectrofotômetro Cary UV da Varian e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O procedimento baseou-se no método colorimétrico descrito por Verma et al. (2004), que consiste na reação da amostra com cobalto (II) na presença de triethylamine em dimethylformamide, sendo a absorbância medida na faixa de 360 nm. Para uma melhor adequação do método, o mesmo foi adaptado para o uso de acetonitrila (ACN) em substituição da dimethylformamide.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química de São Carlos – USP, sendo os ensaios realizados de acordo com a metodologia EPA Method 415.1 (Combustion or Oxidation).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os resultados das reduções das concentrações de Tiofanato Metílico para três dosagens do oxidante  $H_2O_2$  (225mg/L, 563 mg/L e 1125 mg/L) aplicadas ao processo  $H_2O_2/UV$ . Os resultados representam um valor médio das concentrações presentes na água de estudo em cada intervalo de tempo.

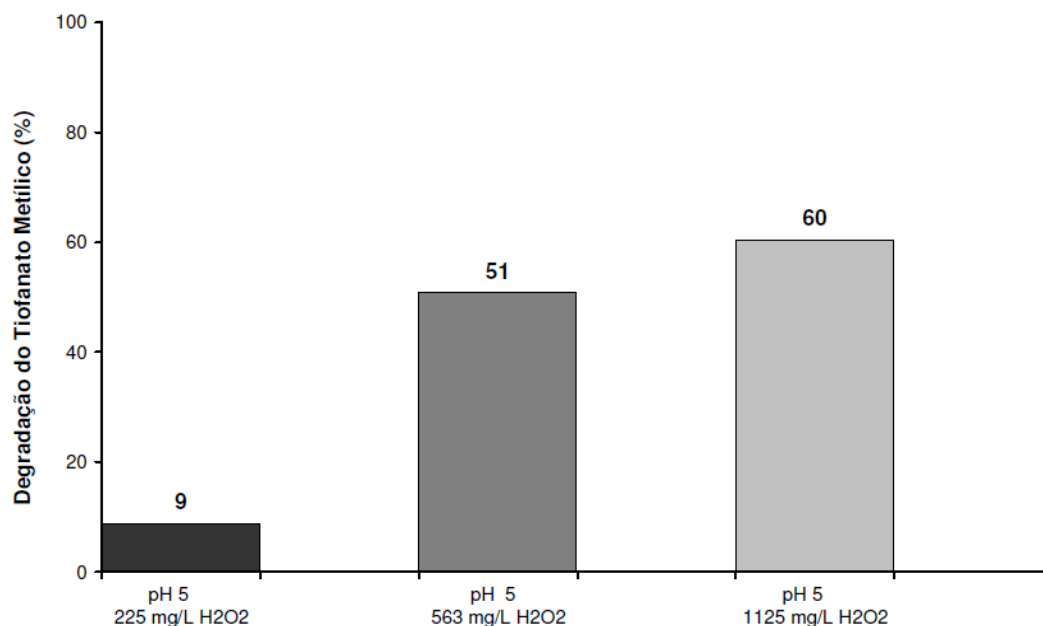


**Figura 2 – Resultados da degradação do Tiofanato Metílico para diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Nos ensaios com variações das dosagens de oxidante, verificou-se que as maiores reduções das concentrações do contaminante foram alcançadas quando aplicada dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalentes a 1125 mg/L e 563 mg/L.

Embora não se tenha determinado uma equação cinética da reação de oxidação, observa-se em todos os ensaios a ocorrência de uma não linearidade na redução da concentração do contaminante, ocorrendo inclusive um aumento da sua concentração em determinados instantes. A instabilidade nas medições das concentrações de Tiofanato Metílico, fator que gerou a não linearidade dos resultados, pode estar associada à insolubilidade do fungicida, uma vez que a concentração utilizada na preparação da água de estudo, 1000 mg/L de Tiofanato Metílico (aproximadamente 1400 mg/L do produto comercial), ultrapassou consideravelmente a solubilidade do fungicida comercial, que é de apenas 22,1 mg/L.

A Figura 3 apresenta os resultados da degradação percentual do Tiofanato Metílico para as diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicadas ao processo.



**Figura 3 – Resultados da degradação percentual do Tiofanato Metílico para diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .**

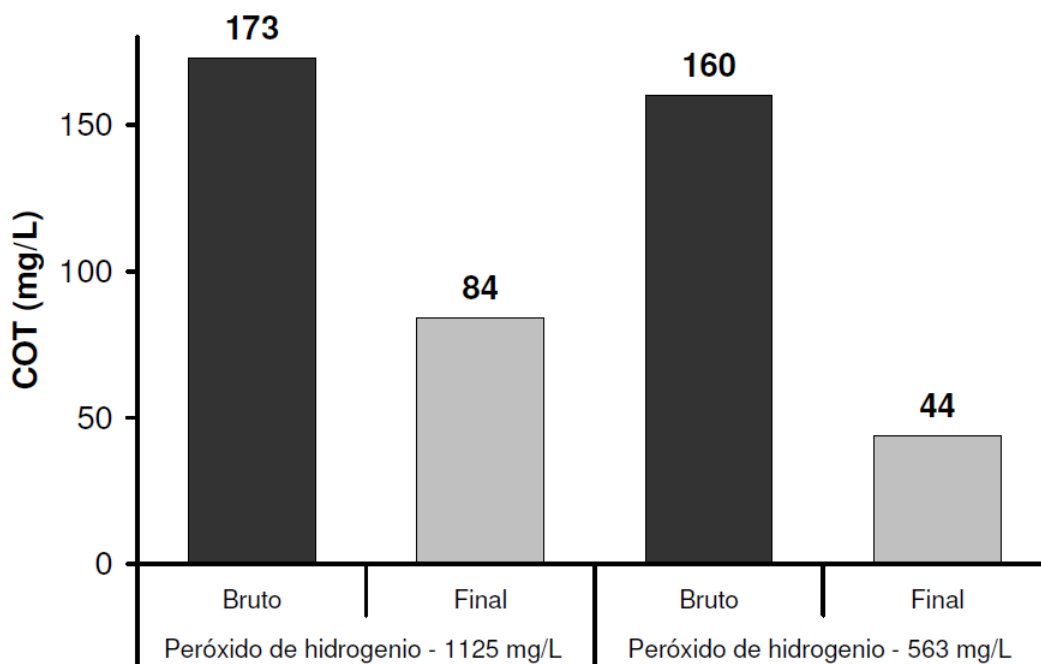
Considerando uma degradação percentual das concentrações de Tiofanato Metílico, verifica-se uma redução de 51% do contaminante quando adicionado 563 mg/L de oxidante e 60% quando aplicado uma dosagem de 1125 mg/L. Para a dosagem de 225 mg/L de  $H_2O_2$  verificou-se uma redução do contaminante de apenas 9%.

#### **Determinação do COT para diferentes dosagens de oxidante**

Os resultados obtidos apresentados na Figura 3 indicam a degradação do composto alvo, não se referindo, portanto, à informações sobre a sua mineralização, as quais podem ser obtidas através de determinações do Carbono Orgânico Total.

É importante salientar que a degradação de um composto não implica necessariamente à sua mineralização, além disso, a reação de oxidação pode estar produzindo substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial.

A Figura 4 apresenta os resultados da redução do COT para as diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .

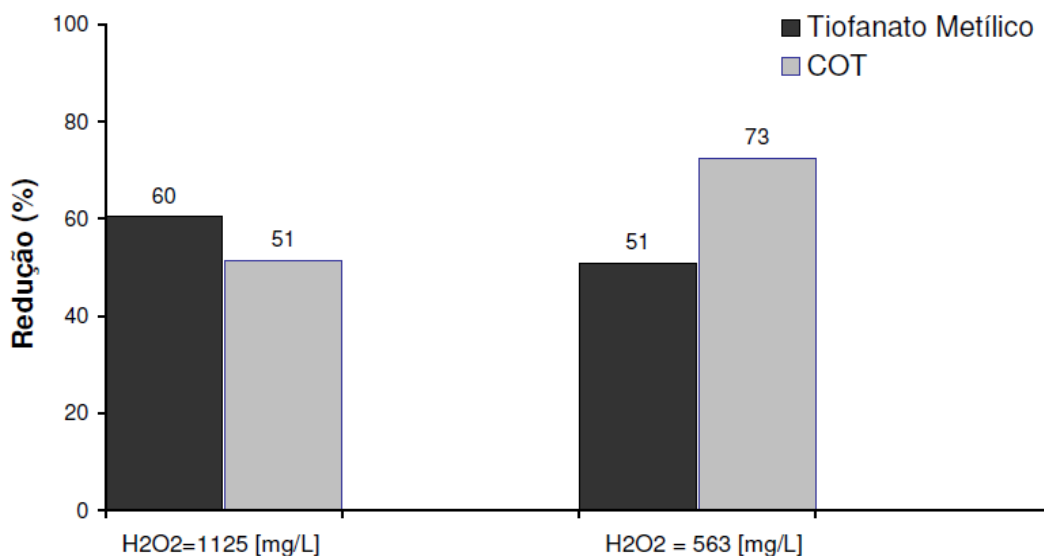


**Figura 4 – Resultados da redução do COT para diferentes dosagens de  $H_2O_2$**

Os resultados das determinações do Carbono Orgânico Total apontaram uma redução de 73 % de COT para a dosagem de 563 mg/L de  $H_2O_2$  e uma redução de 51% quando aplicado 1125 mg/L do oxidante.

Em função da baixa eficiência de degradação quando aplicado 225 mg/L de  $H_2O_2$ , a verificação do COT não foi realizada para esta dosagem.

A Figura 5 apresenta os resultados comparativos entre redução do COT e a concentração de Tiofanato para distintas dosagens de  $H_2O_2$ .



**Figura 5 – Resultados comparativos entre redução do COT e a concentração de Tiofanato para dosagens distintas de  $H_2O_2$ .**

Observa-se pelos resultados comparativos que, utilizando-se duas dosagens distintas de oxidante e com próximas eficiências na degradação do contaminante, uma maior redução de COT foi alcançada quando utilizado uma quantidade 50% menor de oxidante. Tal ocorrência pode estar atribuída ao fato do peróxido de hidrogênio, quando em excesso, agir como um sequestrante de radicais livres, diminuindo as concentrações de radicais hidroxila na solução com conseqüente redução na eficiência do processo oxidativo (GONÇALVES, 2004, MELO et al., 2009).

Observa-se ainda pela Figura 10 que, para a dosagem de 563 mg/L de  $H_2O_2$ , a redução de COT foi maior do que a degradação do Tiofanato Metílico. A maior eficiência na mineralização do composto, quando comparado com a degradação do contaminante, está associada ao fato do Carbono Orgânico Total da solução não ser proveniente apenas do Tiofanato Metílico (ingrediente ativo); produtos formados na sua degradação, assim como outros compostos que estão presentes na formulação do fungicida comercial também são fontes de Carbono Orgânico.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O processo oxidativo combinando  $H_2O_2$  com luz UV mostrou-se eficiente na degradação do fungicida Tiofanato Metílico em solução aquosa para diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .

Variações na dosagem de  $H_2O_2$  alteraram a eficiência de degradação do contaminante.

A dosagem de 225 mg/L de  $H_2O_2$  degradou apenas 9% do tiofanato metil ao passo que as dosagens de 563 e 1125 mg/L degradaram 51% e 60% respectivamente.

Para o COT houve uma redução de 73 % de na dosagem de 563 mg/L de  $H_2O_2$  e uma redução de 51% quando aplicado 1125 mg/L do oxidante

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLINA, C. de la; BÁEZ, M. E.; PEÑA, A.; ROMERO, E.; DIOS, G.; SÁNCHEZ-RASERO, F. Simultaneous determination of various pesticides in water by solid-phase extraction/HPLC with photodiode array detection. **The Science of the Total Environment**, v.153, n.1-2, p 01-06, 15 ago. 1994.
2. GONÇALVES, Adriana Cinopoli. **Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema  $H_2O_2$ /UV**. 08 set. 2004. 206 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC, Rio de Janeiro, 2004.
3. MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. São Paulo, v.32, n.1, p 188-197, fev. 2009.
4. SCHULZ, Ralf. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. **Journal of Environmental Quality**. Madison-USA, v.33, n.2, p 419-448, mar./abr. 2004.
5. TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático Volume 03**. Campinas: Unicamp/IQ/LQA, ago. 2004. 83p. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2009.
6. VICENTE, José R.; ANEFALOS, Lilian C.; CASER, Denise V. **Influência de capital humano, insumos modernos e recursos naturais na produtividade agrícola**. São Paulo: Instituto de Economia Agrícola, ago. 2001. 9p. Disponível em: <<ftp://ftp.sp.gov.br/ftpiea/vicente.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2009.