

II-011 - REMOÇÃO DE FORMULAÇÃO COMERCIAL DE GLIFOSATO EM EFLUENTE SINTÉTICO POR MEIO DE PROCESSO COMBINADO DE H₂O₂/UV

Francisco Javier Cuba Teran⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Mestre e Doutor em Engenharia Civil na Área de Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo e Pós-doutorado em Engenharia Urbana pela Universidade Federal de São Carlos.

Vilmar Martins Ferreira Filho⁽²⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Goiás (UFG). Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária na Área de Sistemas de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (PPGEAS/UFG).

Endereço⁽¹⁾: Avenida T-15, 1746, Apt. 2003 – Setor Nova Suíça – Goiânia – GO – CEP: 74280-380 – Brasil – (62) 991833981 – e-mail: paco.ufg@gmail.com

RESUMO

O glifosato é o ingrediente ativo de agroquímicos mais consumido no Brasil, com aproximadamente 185 mil toneladas por ano, representando cerca de 3 vezes o valor do segundo colocado. Este herbicida é mundialmente utilizado por sua capacidade diversificada no controle de plantas indesejadas, porém o composto orgânico pode atingir as águas superficiais por meio dos efluentes industriais ou até mesmo através da lixiviação no solo, causando problemas graves em diversos animais, ao ecossistema local e aos seres humanos. Por isso, este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência na remoção de formulação comercial de glifosato em efluente sintético por meio de uma oxidação no processo combinado de H₂O₂/UV. Para tal finalidade, foi construído um reator no qual o meio reacional encontra-se dentro de um tubo de quartzo, com lâmpadas UV à sua volta e foi operado em duas fases (Fase I e Fase II), variando as principais condicionantes do processo (pH e concentração de H₂O₂). Na Fase I, com determinação feita por meio de espectrofotometria, o melhor resultado foi a remoção de 43,25 % com concentração de H₂O₂ de 300 mg/L, pH de 8,0 e tempo de 6 horas de tratamento. Na Fase II, com determinação por meio de cromatografia (HPLC) o melhor resultado foi a remoção de 58,12 % com concentração de H₂O₂ de 150 mg/L, pH de 8,0 e tempo de 6 h de tratamento. Em conclusão, têm-se fatores passíveis de influenciar os resultados obtidos na Fase I como a precisão do método de análise, além de as condições ideais para a reação podem não ter sido alcançadas. O fato de se tratar de um estudo realizado com a formulação comercial de glifosato traz algumas dificuldades, como a falta de muitos outros estudos, além de não haver acesso a todos os compostos presentes nas formulações.

PALAVRAS-CHAVE: Glifosato, Processos Oxidativos Avançados, Oxidação, Degradação.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a constante busca pelo desenvolvimento econômico nas últimas décadas têm elevado a poluição e a contaminação ambiental a níveis jamais vistos antes. Esse fato fica evidente no decaimento da qualidade hídrica dos cursos d'água causado pela produção industrial e agrícola em massa (KUNZ et al., 2002).

Dentre os principais contaminantes tem-se o glifosato [N-(fosfonometil) glicina, C₃H₈NO₅P], principal ingrediente ativo presente em herbicidas utilizados em escala mundial, devido a sua capacidade não seletiva no controle de plantas indesejadas na agricultura em geral, bem como no uso doméstico, além de ser economicamente favorável. Este herbicida foi desenvolvido pela companhia Monsanto no começo da década de 1970, revolucionando a agricultura e, desde que as patentes se encerraram, passou a ser produzido e comercializado por diversas empresas do ramo, difundindo mundialmente seu uso (BAYLIS, 2000; WOODBURN, 2000).

De acordo com o boletim anual de 2016 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o glifosato lidera a lista dos ingredientes ativos de agroquímicos mais vendidos no Brasil, com um total de mais de 185 mil toneladas, que representa mais de três vezes da quantidade do segundo colocado (2,4-D). Esses números comprovam a larga utilização do herbicida no país e, considerando que esses compostos em seu estado líquido terão como destino final o meio ambiente, devem ser estudadas metodologias que propiciem o seu tratamento, evitando ou minimizando seus possíveis danos ambientais.

A Resolução Nº 357 de 2005 do CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água, estabelece que os limites máximos presentes, após a zona de mistura, nas águas doce de classe 1 e 2 seja de 65 µg/L e, para classe 3, de 280 µg/L.

Dentre os métodos de tratamento de efluentes, a oxidação química é normalmente aplicada com a função de desinfecção, ou seja, para eliminação de patógenos, podendo ainda ser combinada com a oxidação biológica para redução da carga orgânica ou aumentar a biodegradabilidade destes efluentes. Dessa forma, para aumentar a eficiência da oxidação química, podem ser utilizados compostos como ozônio (O₃), aliado ao peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou na presença de radiação UV, sendo que a principal espécie oxidante é o radical hidroxila, esses processos recebem o nome de Processos Oxidativos Avançados (POA) (BELTRÁN; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 1997).

No presente estudo, propôs-se o tratamento e remoção do glifosato utilizando a formulação comercial do produto, e não do herbicida em sua forma pura, como acontece na grande maioria dos estudos presentes na literatura, fator esse que pode conhecimento e informações ainda mais relevantes do ponto de vista científico.

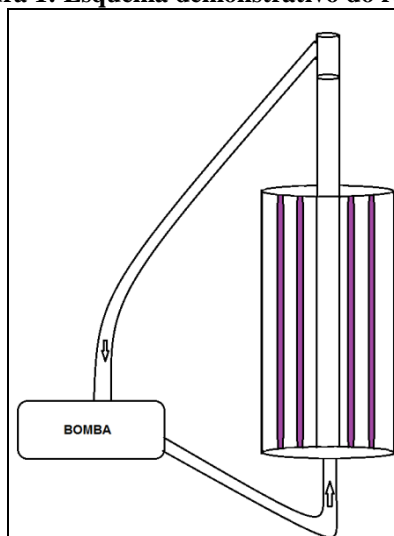
OBJETIVOS

O objetivo do estudo foi verificar a eficiência da remoção de uma formulação comercial de glifosato em efluente sintético por meio do processo combinado de H₂O₂/UV, observando a influência dos parâmetros: concentração tanto do herbicida quanto de H₂O₂ e o pH inicial da reação, além de avaliar a cinética do processo de tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O reator foi constituído por um tubo de quartzo centralizado e disposto de forma vertical, com 6 lâmpadas de radiação UV dispostas em volta do mesmo. Como forma de fixar as lâmpadas, foi utilizado um tubo de PVC, fechado com 2 caps também de PVC nas extremidades superior e inferior. Nos caps foram feitos furos para que os conectores pudessem sair das lâmpadas e fossem ligados aos reatores elétricos. Além disso, foi conectada ao tubo de quartzo uma bomba (com rotação controlada por um inversor de frequência) por meio de mangueiras, que possibilitaram a circulação do efluente de forma ascendente dentro do reator, com esquema demonstrado pela Figura 1.

Figura 1: Esquema demonstrativo do reator.



Fonte: próprio autor.

A fonte de glifosato utilizada foi o produto comercial Roundup® Original Di da empresa Monsanto, cuja concentração do sal de di-amônio de glifosato é de 445 g/L (370 g/L do ácido equivalente), que foi diluído em água destilada para uma solução mãe de 500 mg/L.

O trabalho experimental foi dividido em duas fases, nas quais se variaram as concentrações iniciais do herbicida, do H₂O₂ e o método de análise utilizado. As duas fases são:

Fase I – Operação do Sistema e Determinação Pelo Método Espectrofotométrico;

A Fase I teve o intuito de simular condições de efluentes contendo o herbicida, para isso a concentração de glifosato no reator variou entre 8, 32 e 49 mg/L.

O pH do efluente variou de acordo com o teste em questão, com os valores de 2,0, 5,0, 8,0 e 10,0 e a concentração de H₂O₂ na solução que foi ao reator variou nos valores de 100, 300, 500 e 700 mg/L, de forma que pudesse ser testada a mudança no processo de acordo com as mudanças nas condições de operação.

Para cada amostra de efluente tratado foram realizadas análises de glifosato, determinado por meio do método espectrofotométrico proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006). Esse método consiste em utilizar 5 mL de amostra em um tubo de ensaio, adicionar 0,5 mL de ninidrina (C₉H₆O₄) e em seguida adicionar 0,5 mL de molibdato de sódio (Na₂MoO₄), ambos a 5 % (Peso/Volume). A solução foi então colocada em banho maria, com temperatura inicial de 95 °C por 12 minutos, após isso, as soluções foram resfriadas até chegar a temperatura ambiente de aproximadamente.

Para a leitura da concentração foi utilizado o espectrofotômetro Hach DR 5000, que, em comprimento de ondas de 570 nm, realizou a leitura da absorbância das amostras coletadas. Inicialmente foi elaborada uma curva de calibração, descrita pela equação da reta, utilizada na determinação da concentração de glifosato presente nas amostras.

Fase II – Operação do Sistema e Determinação Pelo Método Cromatográfico (HPLC).

A Fase II teve como objetivo avaliar concentrações menores do agroquímico, de modo a simular sua presença no meio ambiente, para isso a concentração inicial de glifosato foi de 2500 µg/L.

O pH não foi variado, mantendo-se em 8,0, uma vez que esse foi o pH encontrado quando a mistura a ser colocado no reator foi feita, não sendo necessária a adição de qualquer composto para alteração do pH.

Com relação à concentração de H_2O_2 , os testes foram feitos com variações de 150, 300, 450 e 600 mg/L, de forma que pudesse ser avaliada a eficiência do sistema de acordo com a alteração do reagente.

O método de análise utilizado foi o método proposto por Kawai, Uno e Tomita (1991) e adaptado por Delmonico et al. (2014), no qual primeiramente foi feita a derivatização dos compostos, utilizando para tal 1,0 mL de amostra, na qual foi adicionado 0,5 mL do tampão fosfato (0,4 mol/L) e 0,2 mL de p-tolueno, para que então fosse levado ao banho maria, de modo que fosse aquecido por 5 minutos a uma temperatura de 50,0 °C.

Uma alíquota de 30 μ L de amostra derivatizada foi injetada no HPLC com a utilização da coluna C18 (Brownlee SPP de 4,6 x 100,0 mm e tamanho de partícula de 2,7 μ m), ambos equipamentos da *Perkin Elmer*. Foi utilizada a Matriz de Fotodiodos (PDA, na sigla em inglês) no comprimento de onda de 240 nm. As fases móveis foram compostas pela solução de fosfato de sódio (0,20 mol/L) e acetonitrila, em proporção de 85:15, respectivamente. O fluxo aplicado foi de 1,0 mL/min, com uma temperatura de 25,0 °C.

De modo a construir uma curva de calibração, foram preparadas soluções a partir da solução mãe de glifosato com concentrações.

A análise cinética das reações foi a mesma para as 2 Fases, feita a partir dos dados coletados em cada ciclo e da utilização do método integral, adotando como n a ordem da reação, de acordo com a Equação 1, foi obtida a equação linearizada de degradação.

$$dC/dt = -KC^n \text{ (Equação 1).}$$

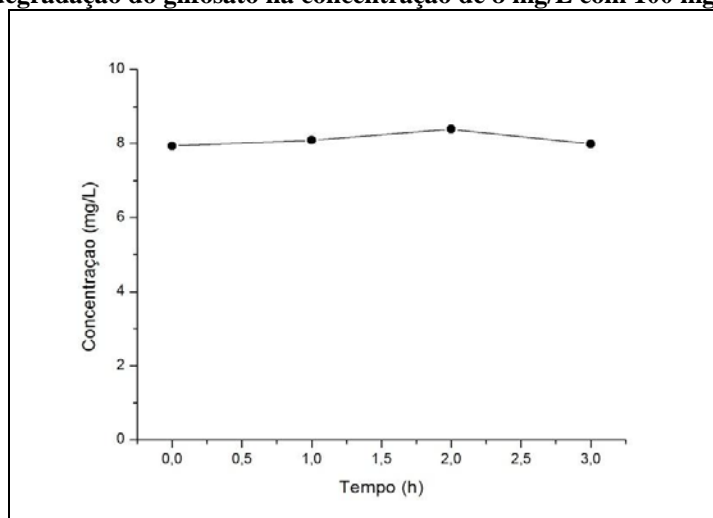
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fase I

Na primeira parte do experimento foram feitos testes utilizando a luz UV e o H_2O_2 como formas de tratamento individuais e, em ambos os casos não houve alterações significativas com relação à concentração do glifosato, indo ao encontro aos resultados de Junges et al. (2013), que também concluíram não haver reação de degradação dessa forma. Resultados não mostrados.

Todos os testes seguintes foram realizados já com processo combinado, utilizando-se de 6 lâmpadas UV (90 W totais). Buscou-se observar a reação durante um período de 3 h do processo combinado, sendo a concentração de H_2O_2 de 100 mg/L, considerado por Manassero et al. (2010) como dentro de um intervalo ótimo (75 mg/L e 200 mg/L) para esse tipo de processo e com pH de 8,0. Os primeiros resultados estão expostos na Figura 2.

Figura 2: Perfil de degradação do glifosato na concentração de 8 mg/L com 100 mg/L de H_2O_2 e pH 8,0.

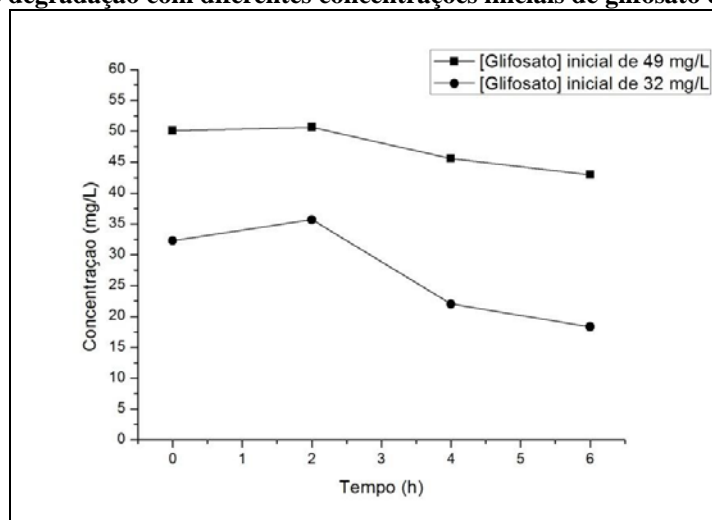


Fonte: próprio autor.

Como fica evidente, a degradação do glifosato sob essas condições foi praticamente nula, tendo apresentado pouca variação durante o processo. Alguns dos fatores que podem explicar o insucesso nesse procedimento são que a concentração de H_2O_2 não tenha sido suficiente ou o tempo total da reação tenha sido inferior ao necessário.

Desta forma, uma segunda parte dos experimentos se baseou em alterar as condições do processo, primeiramente alterando a concentração de glifosato, a concentração de H_2O_2 , o tempo de reação e mantendo o pH, com resultados na Figura 3.

Figura 3: Perfil de degradação com diferentes concentrações iniciais de glifosato e 300 mg/L de H_2O_2 .



Fonte: próprio autor.

Os resultados apresentam uma melhora significativa, uma vez que ao final do processo houve de fato a degradação do glifosato, chegando a atingir uma remoção de 43,25 % para a concentração inicial de 32 mg/L ao final das 6 h do processo. Além disso, a influência do tempo na eficiência do tratamento pode ser corroborada pelo fato de os principais trabalhos com esse tipo de processo utilizarem tempos entre 5 e 6 horas (VIDAL et al., 2015; MANASSERO et al., 2010; JUNGES et al., 2013).

Ainda segundo Vidal et al. (2015), o processo combinado de H_2O_2 /UV demanda, de fato, uma quantidade de tempo maior que outras metodologias de POA. Da mesma forma, o alto custo de equipamentos para utilização outros métodos, como a ozonização, bem como as dificuldades operacionais de fotocatalise fazem com que o método aqui utilizado necessite ser estudado.

Foram feitos ainda testes que avaliaram a eficiência do processo, agora mantendo o tempo em 6 horas e alterando o pH e as concentrações de H_2O_2 , como nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1: Comparativo com variação de $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]$ em mg/L	Remoção Total de Glifosato
300	14,23%
500	20,46%
700	3,05%

Fonte: próprio autor.

Quadro 2: Comparativo com variação de pH

pH	Remoção Total de Glifosato
2,0	28,08%
5,0	20,05%
8,0	14,23%
10,0	6,46%

Fonte: próprio autor.

Vidal et al. (2015) realizaram testes tanto com a utilização do ácido de glifosato quanto com a formulação comercial do herbicida (tendo como principal componente o sal de glifosato). Ao comparar a degradação dos dois compostos, observou-se uma diferença, sendo que para o ácido houve uma remoção de 65 %, enquanto que para o sal, a remoção foi de 35 %, corroborando o fato de que se espera uma menor eficiência ao promover a degradação do glifosato em sua formulação comercial do que quando há a utilização do ácido em sua forma pura.

As melhores taxas de remoção se dão com pH baixo, condição esta que, segundo Gogate e Pandit (2004), evita o efeito da eliminação de alguns radicais iônicos, que ajudam no processo. Porém, em outros trabalhos, como é o caso de Manassero et al. (2010), que compararam a eficiência com pH de 3,5, 7,0 e 10,0, o melhor resultado foi obtido com o pH de 7,0.

A ordem que de melhor maneira representa os valores de concentração pelo tempo é com $n = 2$, com o valor de $k = 0,0672 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Fase II

As análises foram feitas observando a relação da concentração de H_2O_2 aplicada com a eficiência do processo, mantendo-se o pH em 8,0, e os resultados estão expostos no Quadro 3.

Quadro 3: Comparativo com variações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ em mg/L	Remoção Total de Glifosato
150	58,12%
300	43,36%
450	40,92%
600	39,22%

Fonte: próprio autor.

O processo que se mostrou como mais eficiente foi aquele no qual foi utilizada a concentração de 150 mg/L de H_2O_2 , com uma remoção de glifosato de 58,12 % ao final de 6 h de tratamento. Isso corrobora os resultados encontrados tanto por Manassero et al. (2010), que observaram como concentração ótima de H_2O_2 o intervalo entre 75 e 200 mg/L, quanto por Vidal et al. (2015), cujos resultados de concentração ótima foi entre 100 e 230 mg/L. Além disso, quanto mais a concentração se distancia dessa ótima, menor é a eficiência, demonstrando que o excesso de H_2O_2 pode prejudicar a remoção do glifosato, devido à competição do mesmo pelos radicais hidroxila.

No estudo de Vidal et al. (2015), ficou clara a diferença na eficiência do processo quando tratando o ácido puro de glifosato para quando o tratamento foi da formulação comercial. Porém, as curvas (remoção x concentração de H_2O_2) mostraram um comportamento semelhante nos dois casos, com picos e baixas nos mesmos valores de H_2O_2 , o que significa que todos os compostos orgânicos presentes no meio possuem a mesma reatividade com os radicais hidroxila. Com isso, os autores concluíram que a remoção dependeria apenas da concentração de H_2O_2 e, conseqüentemente, da disponibilidade dos radicais para a oxidação.

A ordem da reação encontrada para o processo foi $n = 0$ e o valor de k foi de $0,0961 \text{ mol.h}^{-1}$.

Porém, quando se analisou os dados das demais concentrações de H_2O_2 , as ordens das reações foram de $n = 1$. No Quadro 4 estão presentes os valores de n e k para as diferentes concentrações de peróxido.

Quadro 4: Valores de n e k para diferentes concentrações de H_2O_2 .

[H ₂ O ₂] em mg/L	n	k (h ⁻¹)
150	0	0,0961
300	1	0,1019
450	1	0,0835
600	1	0,0811

Fonte: próprio autor.

Esse comparativo demonstra que, apesar da ordem da reação ser diferente, quando comparando a primeira com as demais concentrações, os valores das constantes de reação são relativamente próximos, o que implica que as reações acontecem com uma velocidade de remoção semelhante, porém o processo utilizando a concentração de 150 mg/L é mais eficiente, chegando a uma remoção maior ao final das 6 horas.

Já a diferença na ordem das reações pode ser explicada a partir do comportamento do processo ao longo dessas 6 horas, principalmente na diferença nas duas primeiras horas, como observado no Quadro 5. Além disso, em reações de ordem zero a remoção de poluentes (C/t) não depende da concentração em si, uma vez que nessas reações $C/t = -k$, enquanto que em reações de primeira e segunda ordens há a dependência da concentração, já que as equações geradas são $C/t = -kC$ e $C/t = -kC^2$, respectivamente.

Quadro 5: Remoção de glifosato nos intervalos de tempo para cada concentração de H_2O_2 .

[H ₂ O ₂] em mg/L	Remoção de Glifosato por Intervalo		
	0 - 2 h	2 - 4 h	4 - 6 h
150	17,82%	21,65%	34,95%
300	18,89%	16,74%	16,13%
450	20,28%	8,74%	18,79%
600	17,51%	12,04%	16,23%

Fonte: próprio autor.

É possível perceber uma clara diferença entre os testes, sendo que no de melhor resultado a remoção de glifosato aumenta a cada intervalo de tempo, indo de 17,82 % nas duas primeiras horas, passando para 21,65 % nas duas horas seguintes e chegando a 34,95 % de remoção nas horas finais do processo. Esse fato corrobora o fato de a ordem ser 0, já que em reações desse tipo há praticamente uma linearidade entre a concentração (eixo y) e o tempo (eixo x).

Com relação aos demais testes, em todos eles o período no qual ocorre a maior parte da remoção se dá nas primeiras duas horas de tratamento, com um decréscimo na eficiência, nas horas seguintes.

CONCLUSÕES

O processo de oxidação por meio da combinação entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ obteve como melhor resultado na Fase I do estudo uma remoção de 43,25 %, partindo de uma concentração de glifosato de 32 mg/L, com pH de 8,0, concentração de H_2O_2 de 300 mg/L. A influência do pH foi observada variando o mesmo e a melhor performance foi obtida com valor de pH igual a 2,0, com remoção de 28,08 %, mostrando que o parâmetro pode influenciar na reação, apesar do exposto em outros estudos.

Dentre os fatores passíveis de influenciar os resultados obtidos na Fase I tem-se a precisão do método de análise de glifosato, por meio do espectrofotômetro. Além disso, as condições ideais para a reação podem não ter sido alcançadas com as variações propostas nos estudos.

Na Fase II do estudo, com a utilização de concentrações de glifosato presentes no meio ambiente, o melhor resultado obtido foi uma remoção de 58,12 % de glifosato, que tinha concentração inicial de 2581 µg/L, além de 150 mg/L de H₂O₂, com o pH de 8,0. É importante ressaltar que, por se tratar de uma formulação comercial de glifosato, espera-se que a eficiência do processo seja menor do que o encontrado em estudos que removeram apenas o glifosato na forma de ácido puro.

O fato de se tratar de um estudo realizado com a formulação comercial de glifosato traz dificuldades, como a falta de muitos outros estudos, uma vez que a maioria dos trabalhos utiliza o ácido de glifosato puro como composto a ser degradado. Além disso, o fato de não haver acesso a todos os compostos presentes nas formulações dificulta a compreensão mais precisa de possíveis interferentes, subprodutos e demais componentes que podem estar presentes no meio reacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAYLIS, A. D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Management Science*, v. 56, n. 4, p. 299-308, 2000.
2. BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2405-2414, 1997.
3. BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. *Helvetica chimica acta*, v. 89, n. 11, p. 2686-2693, 2006.
4. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução n 357, 17 de março de 2005. *Diário Oficial*, n. 53, p. 58-63, 2005.
5. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3, p. 553-597, 2004.
6. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS – IBAMA. Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil, 2016. Disponível em:
<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2016/1.Os_10_IAs_vendidos_2016.xls>
7. 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*, v. 48, n. 3, p. 163-170, 2013.
8. KAWAI, S.; UNO, B.; TOMITA, M. Determination of glyphosate and its major metabolite (aminomethyl) phosphonic acid by high-performance liquid chromatography after derivatization with p-toluenesulphonyl chloride. *Journal of Chromatography A*, v. 540, n. 1-2, p. 411-415, 1991.
9. KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
10. MANASSERO, A. et al. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Water research*, v. 44, n. 13, p. 3875-3882, 2010.
11. VIDAL, E. et al. Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 14, n. 2, p. 366-377, 2015.
12. WOODBURN, A. T. Glyphosate: production, pricing and use worldwide. *Pest Management Science*, v. 56, n. 4, p. 309-312, 2000.