

II-113 - TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL SINTÉTICO VISANDO A REMOÇÃO DE GLIFOSATO POR MEIO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Carolina Fernandes Aranha⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Goiás.

Marcos Aurélio Ribeiro⁽²⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Goiás. Trainee talento da Kraft Heinz Brasil

Francisco Javier Cuba Teran⁽³⁾

Engenheiro Civil, Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Professor adjunto da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás.

Endereço⁽¹⁾: Rua 1024, 419 apartamento 101 CEP 74823-040 Goiânia GO carolfaranha@hotmail.com

Endereço⁽²⁾: Rua 1024, 419 apartamento 101 CEP 74823-040 Goiânia GO marcos-mra@hotmail.com

Endereço⁽³⁾: Av T-15, 1746 CEP 74280380 Goiânia GO paco.ufg@gmail.com

RESUMO

No Brasil se consome cerca de 150 milhões de litros de glifosato por ano, representando 30% do total de agrotóxicos utilizados, podendo contaminar a água superficial devido a pulverização aéreas ou terrestres, erosão e escoamento superficial, descarte indevido de embalagens comerciais e limpeza de tanques de pulverização contaminados. Os processos oxidativos avançados surgem como alternativa para a degradação do glifosato uma vez que possuem alta eficiência em reduzir contaminantes orgânicos a um limite aceitável com um custo operacional baixo. Dessa forma, o trabalho tem objetivo de avaliar a eficiência do processo de remoção do herbicida glifosato em efluente sintético por meio de ozonização fotocatalítica, tendo como catalizador o dióxido de titânio (TiO₂). O reator foi operado em bateladas em três fases, a primeira fase foi a fotólise, a segunda etapa foi a fotocatalise utilizando o dióxido de titânio, e a terceira fase foi a ozonização fotocatalítica, na qual foi adicionado o ozônio como um oxidante auxiliar. O método de análise utilizado foi o proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006) que utiliza o espectrofotômetro para determinar a quantidade de glifosato remanescente. O processo de fotólise obteve eficiência de 24,69%, o processo de oxidação fotocatalítica com TiO₂ obteve 37,78% e a ozonização fotocatalítica com TiO₂ obteve 45,46% de eficiência em 60 minutos de reação. Foi observado também a possível formação de subprodutos depois de uma hora de reação devido ao aumento da concentração, uma vez que não é possível realizar a distinção do glifosato e dos outros compostos no espectrofotômetro.

PALAVRAS-CHAVE: Glifosato, Degradação, Processos Oxidativos Avançados, Dióxido de titânio, Ozonização.

INTRODUÇÃO

A produção agrícola no Brasil e no mundo vem crescendo de acordo com o aumento da demanda por alimentos e para que a agricultura tenha uma elevada produção o consumo de agrotóxicos cresceu drasticamente. Sendo que os agrotóxicos mais utilizados na agricultura são os herbicidas, para o combate das ervas daninhas (NETO, 2009).

No entanto, o uso desses defensivos agrícolas em grandes áreas de cultivo e, na maioria das vezes, em quantidades maiores que as necessárias tem se tornado uma grande problemática ambiental (ARANHA, 2013). Dentre os diversos herbicidas o que se destaca é o glifosato que funciona como inibidor enzimático para centenas de culturas, sendo largamente utilizado na agricultura mundial. No Brasil se consome 150 milhões de litros por ano, representando 30% do total de agrotóxicos utilizados. A planta não metaboliza o glifosato, portanto praticamente toda a concentração chega ao solo e nos cursos hídricos (TONI; DE SANTANA; ZAIA, 2006).

A contaminação da água por herbicidas pode ocorrer devido a: pulverização aéreas ou terrestres; lixiviação, devido a erosão e escoamento superficial; descarte indevido de embalagens comerciais; limpeza de tanques de pulverização contaminados (NETO, 2009).

O glifosato apresenta alguns efeitos agudos e crônicos em seres humanos como dermatite de contato e síndrome tóxica e efeitos toxicológicos como danos hepáticos e renais após a ingestão de doses elevadas. Em ambientes aquáticos a toxicidade é acentuada com o aumento da temperatura e do pH e os peixes e invertebrados são os mais sensíveis a este herbicida. A toxicidade do glifosato em mamíferos e pássaros é relativamente baixa, porém o glifosato conduz à destruição de ambientes naturais e de fontes de alimento de alguns pássaros e anfíbios, levando à redução das populações (AMARANTE JR et al., 2002).

A Resolução CONAMA 430 (2011) que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes não exige concentração máxima de glifosato no efluente industrial, porém a concentração de glifosato no rio, depois da zona de mistura, não pode ultrapassar o estabelecido pela Resolução CONAMA 357 (2005). Na qual especifica que o valor máximo permitido de glifosato nas águas doces de classe 1 e classe 2 é de 65 microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e para águas doces de classe 3, 280 microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Vários processos de tratamento vem sendo investigados para reduzir a concentração de pesticidas na água e minimizar os riscos à saúde associados a exposição desses produtos em água contaminada. As técnicas tradicionais como coagulação, absorção em carvão ativado, osmose reversa e outras geralmente podem ser usadas para remover esses poluentes, contudo esses métodos não são destrutivos e tem um preço elevado para retirar esses poluentes no pós-tratamento. A biodegradação reduz esses poluentes, porém não é uma técnica usada geralmente no tratamento da água, uma vez que é complexa a manutenção do biofilme e possui outros problemas associados. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se tornaram a melhor tecnologia para resolver o problema de contaminação por pesticida durante o tratamento de água e de esgoto. Os POAs têm alta eficiência em reduzir contaminantes orgânicos a um limite aceitável com um custo operacional baixo. São processos de oxidação que geram radicais hidroxila em grandes quantidades provocando a degradação dos compostos. Esses radicais podem ser formados por vários processos, podendo ser utilizado catalisadores como dióxido de titânio, óxido de zinco e outros (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O objetivo geral do trabalho foi Avaliar a eficiência do processo de remoção do herbicida glifosato em efluente sintético por meio de ozonização fotocatalítica, tendo como catalizador o dióxido de titânio (TiO_2).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi construído um reator fotocatalítico de volume útil de 2,6 litros constituído por um tubo de PVC de 100 milímetros de diâmetro, fechado em suas extremidades (com caps específicos para essa tubulação), contando com duas lâmpadas tubulares de 15 Watts de potência, de baixa pressão com pico de emissão de 253 nm, como fonte de radiação ultravioleta. As lâmpadas foram dispostas próximas ao eixo central, conectadas a um reator eletrônico bivolt tubular com capacidade de conectar duas lâmpadas de até 20 Watts de potência.

O reator também contava com dois conectores de 1,27 centímetros de diâmetro para ligar as mangueiras ao reator a fim de introduzir a vazão afluyente e retirar o efluente. Nos quais serão ligados em um recipiente de recirculação, com capacidade de até 2 L, contendo uma bomba submersível, com vazão máxima de 230 L.h⁻¹, para levar a vazão afluyente para o reator.

Para os testes de ozonização fotocatalítica foi acoplado ao sistema o gerador de ozônio com capacidade de 3 a 5,5 g.h⁻¹ e potência de 85W, que coleta o ar atmosférico e o transforma em ozônio, sendo liberado no sistema por meio da pedra porosa no recipiente de recirculação.

A representação esquemática do corte longitudinal do reator pode ser verificada na Figura 1, o sistema com todos seus elementos está representado na Figura 2. Na Figura 3 pode ser observado a foto do sistema como um todo.

Figura.1: Representação em corte longitudinal do reator com 1) Tubulação PVC 100 mm 2) Caps 3) Lâmpadas 15W 4) conectores 1,27 cm

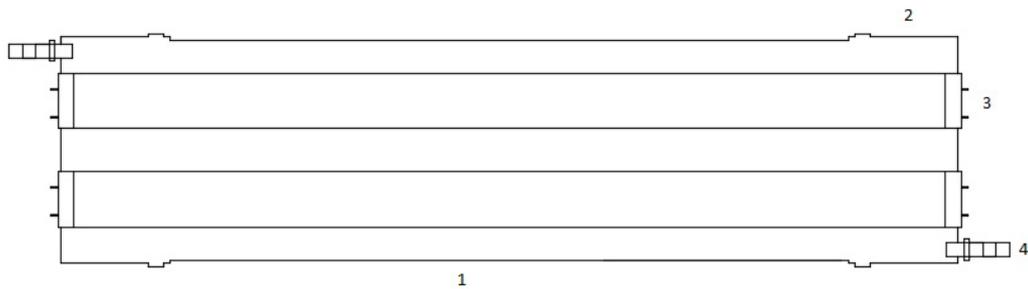


Figura 2: Representação esquemática do sistema com 1) Tubulação PVC 100 mm 2) Caps 3) Lâmpadas 15W 4) conectores 1,27 cm 5) Tubulação de entrada e saída 6) Bomba 7) Recipiente 8) Pedra porosa 9) Gerador de ozônio

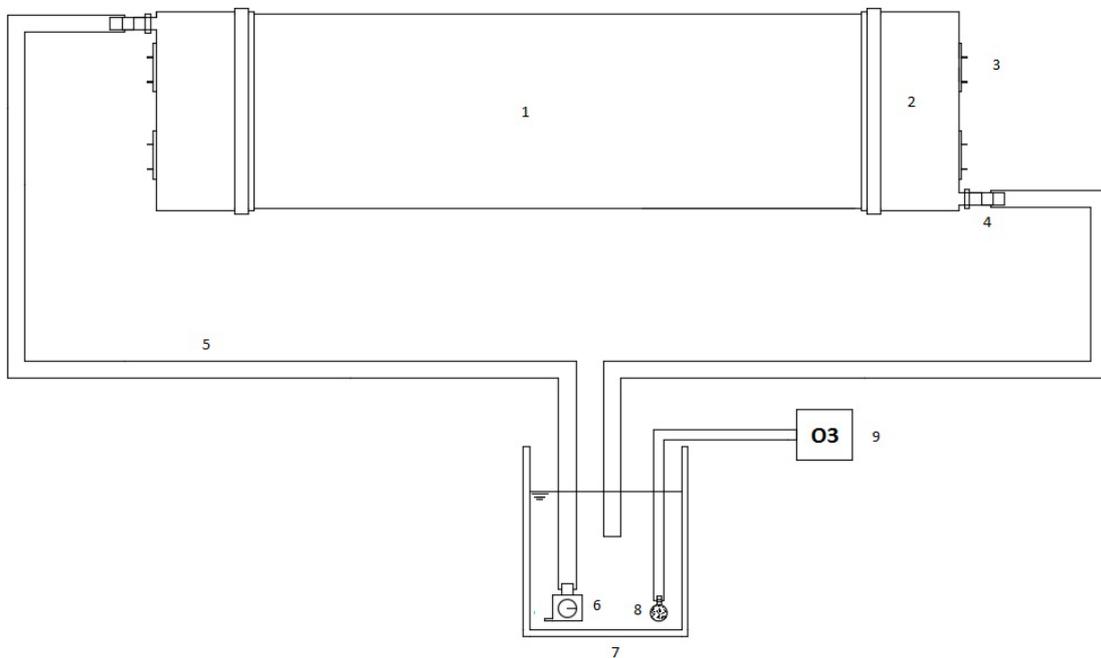


Figura.2.- Foto do sistema



O reator foi operado em bateladas em três fases (Tabela 1), de tal modo que antes de cada fase foi realizada a limpeza do sistema com água destilada a fim de remover qualquer substância remanescente que pudesse interferir nos resultados. A primeira fase foi a fotólise, para verificar a eficiência da degradação do glifosato utilizando apenas a luz ultravioleta. A segunda etapa foi a fotocatalise utilizando o dióxido de titânio, para verificar a eficiência da degradação do glifosato combinando a luz ultravioleta e o semiconductor TiO_2 . A terceira fase foi a ozonização fotocatalítica, na qual foi adicionado o ozônio como um oxidante auxiliar juntamente com a luz UV e o TiO_2 para verificar a eficiência da degradação do glifosato.

Tabela.1: Fases de operação do reator

Fase 1	UV
Fase 2	UV/ TiO_2
Fase 3	UV/ TiO_2/O_3

A primeira fase teve duração de 60 min de reação e a segunda e terceira fase de 120 min, de forma a verificar o comportamento da degradação ao longo do tempo. Sendo monitorado a cada 10 min, coletando as amostras da mangueira que leva o efluente para o recipiente de recirculação. As amostras então foram filtradas em papel filtro de 47 mm a fim de remover o dióxido de titânio remanescente e submetidas ao método de análise proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006).

O método consta na transferência de 5 mL das amostras para tubos de vidro e na adição de 0,5 mL de ninidrina 5% e 0,5 mL de molibdato 5%, sendo então levados a banho maria, com uma temperatura entre 85 a 95 oC, por 12 minutos. Depois de resfriados à temperatura ambiente é verificado a da absorbância no espectrofotômetro à 570 nanômetros (nm). Através da curva de calibração realizada para esse método é possível determinar a concentração do glifosato remanescente na amostra.

A concentração de glifosato utilizada foi de 12 mg.L-1, uma vez que foi a concentração máxima da curva de calibração do método de análise, obtida através do produto comercial Roundup da Monsanto, que contém 370 g.L-1 de glifosato em sua formulação. O dióxido de titânio (TiO2) foi adicionado de forma suspensa no efluente líquido, a fim de obter uma maior eficiência do processo, com uma concentração de 0,05 g.L-1.

Através dos resultados das análises foram construídos gráficos de eixos cartesianos mostrando o decaimento da concentração de glifosato ao longo do tempo. Com a realização de estudo cinéticos, aplicando o método diferencial, foi determinado o coeficiente de velocidade (k) e a ordem da reação (n) em cada uma das fases. O estudo da cinética das reações foi realizado pelo método diferencial. Esse método se baseia na análise gráfica equação de velocidade geral (Eq. 1) onde, C é concentração, t é tempo, k é a constante cinética, e n é a ordem a reação.

$$-dC/dt = -k[C]^n \quad (\text{Eq. .1})$$

A partir de então, introduz-se logaritmos naturais em cada lado da equação de modo com que a equação final (Eq. 2) se apresente graficamente como a equação de uma reta (Eq. .3).

$$\ln(-dC/dt) = \ln k + n \ln[C] \quad (\text{Eq. .2})$$

$$y = y_0 + mx \quad (\text{Eq. .3})$$

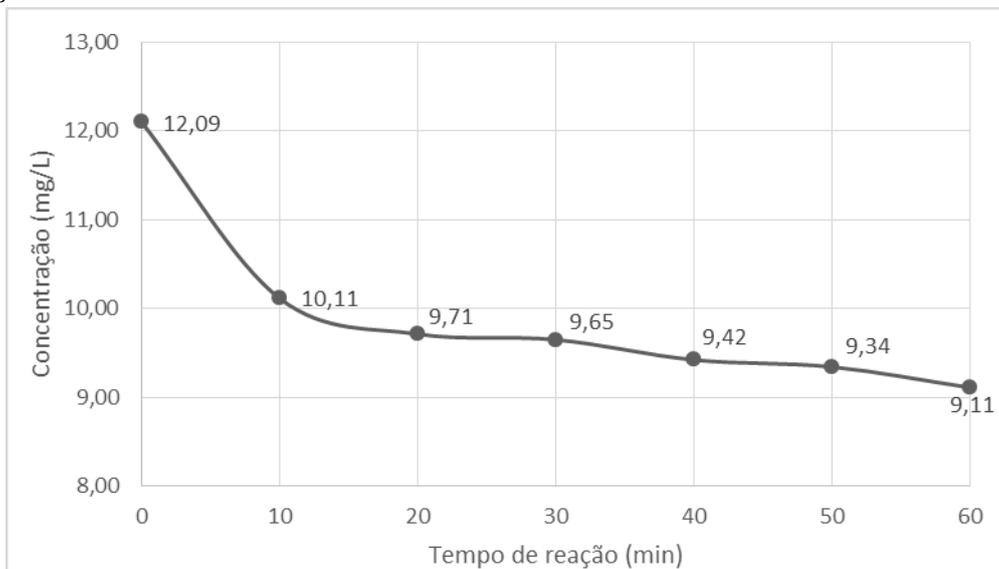
Deste modo é possível construir o gráfico da reta onde: $y = \ln(-dC/dt)$; $y_0 = \ln k$; $m = n$; $x = \ln [C]$. A partir de então foi aplicada a função inversa de logaritmo normal sobre y_0 para a obtenção da constante cinética da reação.

RESULTADOS E DICUSSÃO

O pH de todas as amostras analisadas durante os experimentos foram mantidos conforme o preparo da solução, sendo em média 7,45. Apesar de terem sido coletados, os dados de pH não foram utilizados em função de não ter sido realizado um estudo sobre o efeito do mesmo sobre a degradação do glifosato.

A primeira fase do experimento foi testar a degradação do glifosato utilizando apenas a fotólise. Utilizando uma solução de glifosato com concentração de 12 mg.L-1, uma vez que é a concentração máxima da curva de calibração construída, foi realizado o experimento com 60 minutos de reação coletando as amostras a cada 10 minutos. Após a leitura no espectrofotômetro obteve-se o gráfico (Figura 4) mostrando a degradação do glifosato pelo tempo de reação. Podemos verificar que degradou de 12,09 mg.L-1 para 9,11 mg.L-1, obtendo uma eficiência de 24,69% com uma hora de reação.

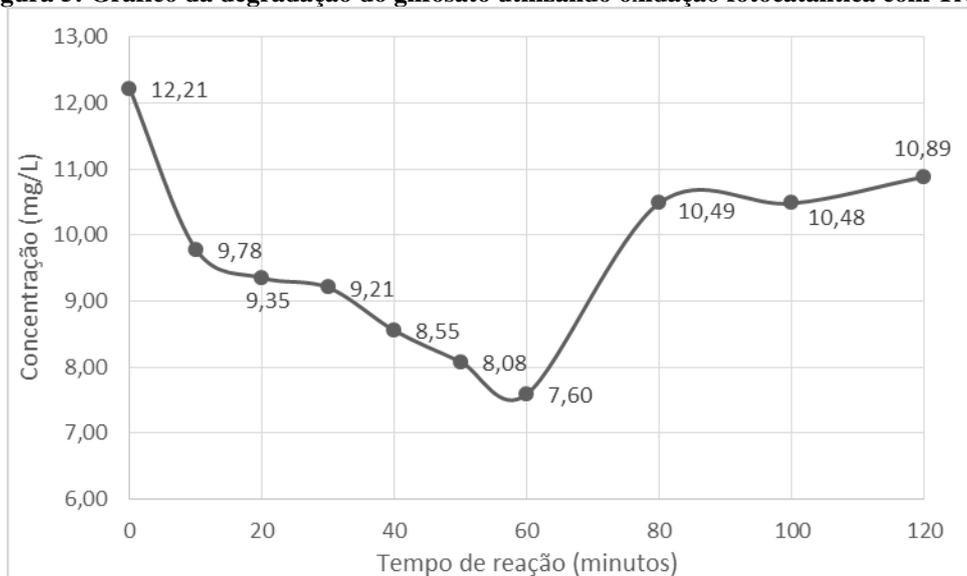
Figura.4: Degradação do glifosato por fotólise, apresentando a concentração em mg/L pelo tempo em minutos



Segundo Assalin et al. (2010), a fotólise direta não é considerada uma opção na maioria dos estudos presentes na literatura porque apresenta uma baixa eficiência para a maioria dos pesticidas.

Portanto, a baixa eficiência obtida na fotólise do glifosato era esperada, mostrando que é necessário utilizar outros compostos para auxiliar nessa degradação, como é o caso do catalisador dióxido de titânio e do ozônio. Foi realizado o experimento de oxidação fotocatalítica utilizando o dióxido de titânio com uma concentração inicial de glifosato de 12 mg.L-1 e de TiO₂ com 0,05 g.L-1 durante 120 minutos. A Figura 5 demonstra a degradação do glifosato utilizando UV e TiO₂, na qual o glifosato chegou à uma concentração de 7,60 mg.L-1 em 60 minutos, porém a concentração subiu no restante do experimento, chegando a 10,89 mg.L-1 com 120 minutos de experimento.

Figura 5: Gráfico da degradação do glifosato utilizando oxidação fotocatalítica com TiO₂.



Segundo um estudo realizado por Bourgeois, Klinhamer e Prince (2012), a degradação do glifosato gera a formação de subprodutos, como por exemplo o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Esses subprodutos podem contribuir para erros nas análises, uma vez que possuem estruturas similares ao glifosato, o espectrofotômetro não os identificam, levando ao aumento da absorvância com o tempo. Além disso, os subprodutos podem competir com o glifosato pelos radicais hidroxila, fazendo com que a eficiência de

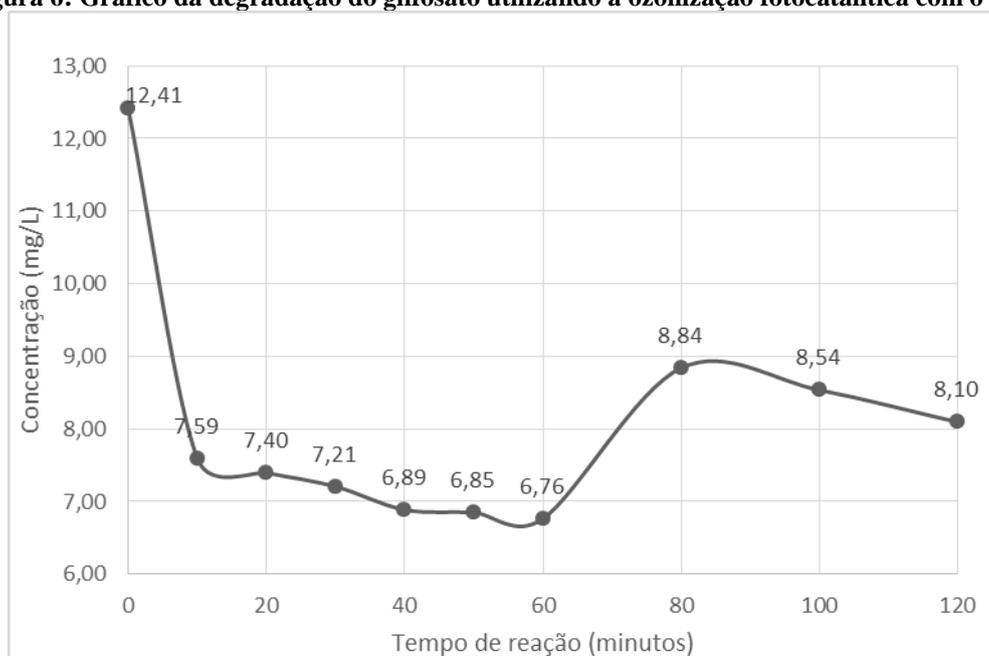
degradação, no mesmo período de tempo, fique menor se comparado a outros pesticidas. Por exemplo, com a oxidação utilizando peróxido de hidrogênio removeu apenas 50% de glifosato em 90 minutos, enquanto que outros pesticidas como alachlor e atrazina foram removidos em porcentagens de 95% e 83% respectivamente, no mesmo período de tempo.

Dessa forma, pode se inferir que o aumento da concentração de glifosato a partir de 60 minutos de reação na Figura 5 representa a geração dos subprodutos do glifosato, uma vez que o método de análise utiliza o espectrofotômetro e este não faz a distinção do glifosato e seus subprodutos. Portanto, desconsiderando-se a interferência dos subprodutos obtida entre 60 a 120 minutos de reação, a oxidação fotocatalítica utilizando o TiO₂ degradou cerca de 37,78% de glifosato com uma hora de reação.

Além disso, o fato de o glifosato utilizado não ser puro e sim o produto comercial da Monsanto pode ter ocasionado a formação de subprodutos que interferiram nos resultados obtidos.

Por último foi realizado a ozonização fotocatalítica com dióxido de titânio para degradar o glifosato com solução de 12 mg.L⁻¹ de concentração, TiO₂ a 0,05 g.L⁻¹ durante 120 min. Na Figura 6 podemos verificar o gráfico da degradação do glifosato, na qual pode-se observar que com 10 min de reação a concentração passou de 12,41 mg.L⁻¹ para 7,59 mg.L⁻¹. Depois desse tempo continuou decaindo até uma concentração de 6,76 mg.L⁻¹ em 60 minutos de reação representando 45,46% de eficiência.

Figura 6: Gráfico da degradação do glifosato utilizando a ozonização fotocatalítica com o TiO₂



Após uma hora de reação a concentração de glifosato aumentou, assim como no experimento utilizando a fotocatalise com TiO₂, representando a formação dos subprodutos. Uma vez que, segundo Hall e Camm (2007), a ozonização é um método efetivo de degradar o glifosato através dos radicais livres que são gerados no processo, porém existe indicações de que em algumas circunstâncias o subproduto AMPA pode aumentar a concentração depois da ozonização do glifosato.

De acordo com Assalin et al. (2010) a determinação do grau de degradação de pesticidas utilizando ozonização com Processos Oxidativos Avançados é muito difícil devido à complexidade das reações. O completo desaparecimento do composto monitorado com cromatografia líquida não é suficiente para provar a desinfecção da solução, uma vez que outros compostos mais tóxicos podem estar presentes ou foram produzidos pelo tratamento.

Dessa forma, a razão pela qual a concentração do glifosato aumentou pode ser justificada pela formação e/ou presença de AMPA e de outros compostos na solução de glifosato no processo de ozonização uma vez que esses compostos influenciam na absorvância da luz pelo espectrofotômetro.

O estudo das cinéticas das reações seguiu o método diferencial para cada uma das fases e os resultados da constante de velocidade, da ordem da reação e do fator de correção pode ser observado na Tabela 2. A primeira fase, fotólise, foi muito lenta e com baixa eficiência para degradar o glifosato, que pode ser observado com o valor da constante k que foi o menor entre as três fases. Na oxidação fotocatalítica, segunda fase, a constante foi menor do que da primeira, representando uma degradação mais rápida, uma vez que foi adicionado o catalizador dióxido de titânio que acelera a reação. Na ozonização fotocatalítica, terceira fase, foi realizado o estudo das cinéticas nos 10 primeiros minutos por ser onde ocorre a maior degradação do glifosato, a constante foi a menor e a reação foi de primeira ordem. O melhor fator de correlação foi da terceira fase, seguindo da segunda e por último a primeira fase.

Tabela 2: Cinética das reações de cada fase do experimento

Experimento	Equação da Reta	Constante da velocidade (min ⁻¹)	Ordem da reação (n)	Fator de Correção (R ²)
Fase 1	$y = 8,1383x - 21,97$	2,87E-10	8,138	0,9537
Fase 2	$y = 3,654x - 10,60$	2,49E-05	3,654	0,9747
Fase 3	$y = 1,330x - 4,080$	1,69E-02	1,330	1

CONCLUSÕES

O processo de fotólise obteve eficiência de 24,69%, o processo de oxidação fotocatalítica com TiO₂ obteve 37,78% e a ozonização fotocatalítica com TiO₂ obteve 45,46% de eficiência em 60 min de reação. Foi observado também a possível formação de subprodutos depois de uma hora de reação devido ao aumento da concentração, uma vez que o método de análise realizado não consegue fazer uma distinção do glifosato e dos outros compostos.

Recomenda-se que para futuros trabalhos faça uma identificação dos subprodutos gerados pela degradação do glifosato, bem como um estudo mostrando qual catalizador é o mais eficiente para degradar o glifosato. Outra recomendação é realizar uma comparação da concentração de glifosato utilizando o método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006) e utilizando o HPLC ou outros métodos, para verificar qual é o mais eficiente de determinar o glifosato sem a interferência dos subprodutos.

Em relação ao ozônio recomenda-se que para uma melhor eficiência de degradação do composto realizar um estudo determinando a concentração exata do ozônio presente na solução e o poder de degradação, bem como alterar a forma do reator para que o ozônio entre diretamente dentro do reator e não no recipiente de recirculação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARANTE JR, O. P. DE et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
2. ARANHA, R. C. Potencial de toxicidade dos herbicidas glifosato e imazetapir em *Colossoma macropomum* (piscis). 2013.
3. 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*, v. 45, n. November 2016, p. 89–94, 2010.
4. 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, 2006.
5. CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. *Diário Oficial*, n. 53, p. 58–63, 2005.
6. CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. *Diário Oficial da União*, p. 8, 2011.
7. HALL, T.; CAMM, R. Monsanto removal of glyphosate by water treatment. n. July, 2007.
8. LAN, H. et al. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. *Separation and Purification Technology*, v. 117, p. 30–40, 2013.
9. NETO, S. A. Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.



10. TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático, v. 3, 2004.
11. TONI, L. R. M.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 829–833, 2006.