



Degradação Oxidativa da Imidacloprid via fenton heterogêneo promovido com ácidos carboxílicos

**Rogério Marcos Dallago¹, Marco di Luccio², Ediana Paula Rebitski³,
Mariele Samuel do Nascimento⁴ e Lidiane Sartori⁵**

¹Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – Campus Erechim
(dallago@uricer.edu.br)

²Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – Campus Erechim
(diluccio@uricer.edu.br)

³Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – Campus Erechim
(ediana.quimica@hotmail.com)

⁴Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – Campus Erechim
(marielesn@yahoo.com.br)

⁵Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões – Campus Erechim
(lidysartori@hotmail.com)

Resumo

Este trabalho apresenta resultados experimentais da degradação de imidaclopride mediante sistema de oxidação avançada, baseado na reação fenton heterogêneo ativada com ácido carboxílico. Como precursor de ferro heterogêneo foi empregado esponja de aço. Os ensaios de degradação oxidativa foram conduzidos em batelada, empregando um planejamento experimental 2² completo com triplicata do ponto central. As variáveis estudadas foram concentração de H₂O₂ (60 – 800 mg L⁻¹) e massa de esponja de aço (50 – 250 mg), mantendo-se constantes o pH = 3, o volume de solução (250 mL) e a concentração de imidacloprid (250 mg L⁻¹). Ambas as variáveis avaliadas apresentaram efeito significativo e positivo para a cinética de remoção da imidacloprid. Após 30 minutos reacionais foram obtidas remoções superiores a 99% para os ensaios conduzidos com os maiores níveis de peróxido de hidrogênio (800 mg L⁻¹) e esponja de aço (250 mg). O ensaio conduzido na presença do ácido fórmico apresentou uma cinética reacional aproximadamente 75% superior a observada para os demais ensaios, demonstrando seu efeito promotor. Os ensaios de inertização da embalagem, conduzido empregando 0,8 g de imidacloprid, 7 mL de H₂O₂ e 4 g de esponja de aço, demonstraram a potencialidade da metodologia, além de uma remoção de 100% da imidacloprid, observa-se uma remoção de 80% do carbono orgânico presente na embalagem.

Palavras-chave: Defensivo agrícola, Efluente aquoso, Fenton heterogêneo.

Área Temática: Tecnologias Ambientais



1- Introdução

Um dos principais problemas ambientais vinculado aos defensivos agrícolas é sua persistência no meio ambiente, consequência da elevada estabilidade biológica destas moléculas.

Sua inserção no meio ambiente pode ocorrer de duas formas distintas: uma vinculada a suas aplicações e outra, menos corriqueira, porém não menos prejudicial, resultante da atividade industrial, mais precisamente, vinculada aos efluentes oriundos de suas sínteses.

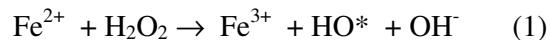
Algumas das consequências da aplicação de defensivos agrícolas é o acúmulo expressivo de embalagens (as quais deveriam sofrer a tríplice lavagem previamente a aplicação) e de caldas residuais nos tanques de pulverização, o que traz alguns inconvenientes. No primeiro caso, muitos agricultores somente se recordam de efetuar a tríplice lavagem na época de devolver as embalagens vazias aos postos de recolhimento. No entanto, nesta ocasião, o líquido resultante desta lavagem normalmente é descartado em ambientes inadequados, como solos e rios, ampliando a possibilidade de contaminação de corpos d'água, tanto superficiais quanto subterrâneos. O segundo caso esta vinculado há incompatibilidade entre o defensivo agrícola residual no tanque de pulverização com a cultivar a ser tratada (por ex. tratar trigo empregando um tanque de pulverização que até então estava sendo empregado para aplicação de glifosato). Neste caso, a calda residual deve ser previamente inativada ou armazenada, sendo o reservatório submetido a uma etapa de inertização para garantir a ausência de traços do defensivo que estava em seu interior, para evitar problemas com a cultivar. Normalmente esta etapa de inertização é efetuada mediante sucessivas lavagens com água, a qual muitas vezes é descartada nos próprios rios onde são captadas. Posteriormente, estas águas contaminadas podem ser captadas por estações de tratamento destinadas ao abastecimento público, gerando um problema de saúde pública.

Operações que envolvem o tratamento de águas e efluentes, por empregarem sistemas convencionais (coagulação-precipitação) muitas vezes apenas transferem o resíduo (defensivos agrícolas) de um ambiente para outro sem destruir o princípio ativo. Além disto, devemos considerar que muitos defensivos agrícolas são resistentes ao ataque microbiano e, portanto, dificilmente são degradados e/ou removido por tratamentos biológicos (ex. lodos ativados). O uso comum e descontrolado desses compostos e sua persistência no ambiente aquático têm levado a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias, visando além de destruí-los a minimização de suas emissões.

Neste sentido, o tratamento considerado ideal é aquele que consegue mineralizar as moléculas dos contaminantes, convertendo-as em águas, gás carbônico e íons inorgânicos, garantindo um baixo nível de contaminação (BOBÉ et al; 1998; NOGUEIRA, e VILLA, 2005; WAMHOFF e SCHINEIDER; 1999; SEGURA et al; 2007; KANRAR et al; 2006).

Neste contexto, novos processos de tratamentos vem despertando interesse, com especial atenção para os Processos Oxidativos Avançados, denominados POAs, que se baseiam na formação de radicais hidroxila (HO^{\bullet}), um agente altamente oxidante ($E^{\circ}=2,8$ eV) (NOGUERIA e VILLA, 2005). Estes radicais participam efetivamente da reação e podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos como CO_2 e água (ALBERICI e JARDIM, 1996, GOGATE e PANDIT, 2004).

Dentre os POAs, destacam-se os sistemas Fenton, fundamentados na reação com íons ferrosos (Fe^{2+}), suportados ou aquosos, e o peróxido de hidrogênio. Os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxila (equação 1), os quais reagem com os compostos orgânicos presente no meio aquoso, conduzindo a sua mineralização (AGUIAR et al. 2007). O emprego de ferro (II) suportado minimiza a formação de lodo (LAGO et al, 2006) .





A potencialidade do processo Fenton para o tratamento de efluentes aquosos contendo compostos biorefratários (biopersistentes) está vinculada principalmente à sua simplicidade, uma vez que a reação ocorre à temperatura ambiente e pressão atmosférica, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de composto. Além disto, ferro, empregado na reação, é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (NOGUERIA et al, 2007).

Recentemente, em um trabalho pioneiro no Brasil, foi demonstrado o efeito promotor de ácidos carboxílicos para a degradação de corantes, empregando ferro (II) suportado (DALLAGO et al, 2004, FERRAZ et al, 2005 e 2007)

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade do processo fenton heterogêneo, promovido com ácidos carboxílicos, na degradação do pesticida modelo imidacloprid em sistemas aquosos, o qual após otimizado poderá ser facilmente adaptado para outros defensivos agrícolas.

2- Materiais e Métodos

2.1- Amostra e reagentes

A molécula de defensivo agrícola escolhida para o estudo será o inseticida imidacloprid. Sua escolha baseou-se no seu amplo espectro de aplicação, que conduz a um significativo consumo, sua relativamente elevada solubilidade ($0,58 \text{ g.L}^{-1}$) e estabilidade em água e seu baixo grau de degradação por fotólise (MOZA et al, 1998), além de apresentar a propriedade de ser analisado por cromatografia líquida com detecção espectrofotométrica no UV (SEGURA et al, 2007).

Como precursor de ferro heterogêneo foi empregada esponja de aço. O emprego de uma fonte heterogênea de ferro facilita sua separação do meio reacional por filtração, favorecendo a interrupção da reação e ao mesmo tempo o pré-tratamento destinado a análise cromatográfica.

O peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico destinados a este estudo são de grau analítico (P.A.).

2.2- Preparo de soluções padrões

As soluções padrões estoque para o inseticida imidacloprid foram preparadas individualmente pela dissolução de uma formulação comercial contendo 70% do princípio ativo (imidacloprid).

2.3. Análises Cromatográficas

As soluções padrões e as amostras em estudo foram quantificadas por cromatografia líquida com detecção espectrofotométrica no UV (270 nm). Para tanto foi empregada uma coluna de fase reversa C-18. Como fase móvel foi empregada uma mistura de uma solução tampão de ácido fosfórico 0,01 M (pH 3) e acetonitrila (75:25 v/v) (SEGURA et al, 2007).

2.4. Ensaios de degradação oxidativa

Os ensaios de degradação oxidativa foram conduzidos em batelada, empregando um planejamento experimental 2^2 completo com triplicata do ponto central (BARROS NETO et al., 1996; RODRIGUES e IEMMA, 2005).. As variáveis estudadas foram concentração de H_2O_2 e massa de esponja de aço, mantendo-se constantes o pH = 3, o volume de solução (250 mL) e a concentração de imidacloprid (250 mg L^{-1}). Os níveis estudados neste planejamento encontram-se apresentados Tabela 1.



Tabela 1. Variáveis e níveis estudados no planejamento factorial completo 2².

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	60	430	800
Esponja de aço / Bombril (mg)	50	150	250

A resposta avaliada foi a quantidade de imidacloprid removida em função do tempo de contato.

Após a otimização das condições experimentais foi avaliado o efeito ativador do ácido carboxílico mediante a adição de 0,35 mL de ácido fórmico (HCOOH) P.A..

2.5- Ensaios de inertização de embalagens

A avaliação da potencialidade de aplicação de inertização de embalagens residuais de defensivos agrícolas foi conduzida a partir da quantificação de inseticida removido mediante a tríplice lavagem com água. De acordo com a quantidade de inseticida extraída estipulou-se, considerando as condições otimizadas, as quantidades de esponja de aço, peróxido de hidrogênio e ácido fórmico necessárias para a remoção total da mesma. Estes ensaios foram conduzidos empregando como reator a sua própria embalagem.

3- Resultados e Discussões

3.1- Otimização do processo fenton heterogêneo

A evolução da remoção de imidacloprid com o tempo de contato para todas as condições ensaiadas encontram-se apresentadas na Figura 1.

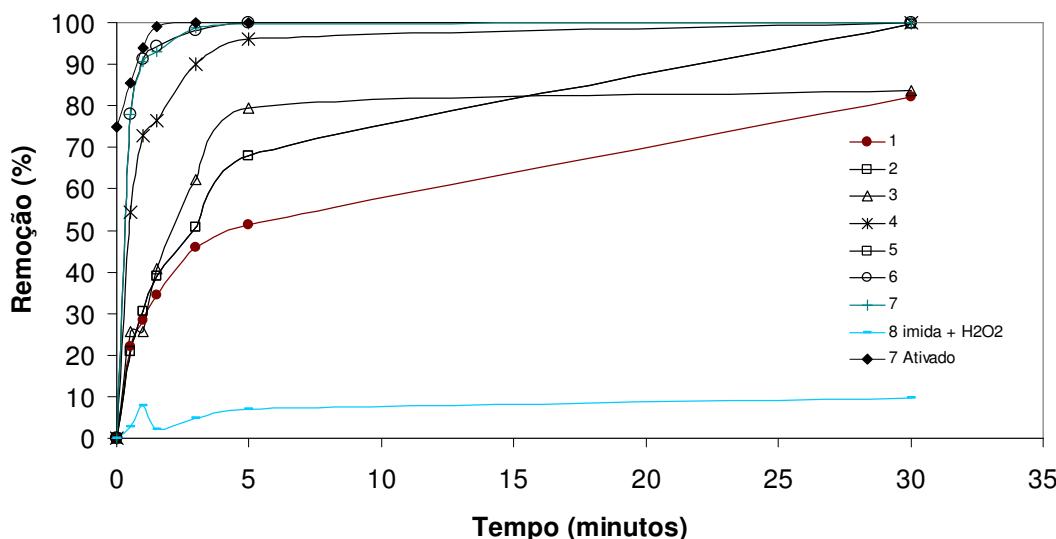


Figura 1. Variação da remoção de imidaclopride com o tempo

Observa-se um aumento da remoção de imidacloprid com o tempo reacional, principalmente nos primeiros 5 minutos reacionais. A elevada velocidade reacional é uma propriedade característica das reações fenton. As maiores remoções de imidacloprid, apresentando remoções de aproximadamente 100%, após 30 minutos reacionais, foram observadas para os ensaios conduzidos com empregando elevados teores de esponja de aço e peróxido de hidrogênio (Tabela2). A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento com os



valores reais, codificados e as respostas para remoção da imidacloprid com 30 minutos reacional e sua cinética.

Tabela 2. Matriz do planejamento 2^2 (valores codificados e reais) com a resposta da quantidade removida

Ensaios	Esponja de aço (mg)	$[H_2O_2]$ (mg L ⁻¹)	Conversão (30 min)	Cinética (min ⁻¹)
1	-1 (50)	-1 (60)	82,3	0,1045
2	-1 (50)	1 (800)	99,8	0,1942
3	1 (250)	-1 (60)	83,7	0,3004
4	1 (250)	1 (800)	100	0,5262
5	0 (150)	0 (430)	100	0,8453
6	0 (150)	0 (430)	100	0,9562
7	0 (150)	0 (430)	100	0,8729
7 ativado*	0 (150)	0 (430)	100	1,402

* Ensaio conduzido na presença de 0,35 mL de ácido fórmico P.A.

Com o auxílio do software Statistica 6.0 os resultados cinéticos foram analisados a fim de avaliar o comportamento das variáveis estudadas sobre a remoção de imidacloprid. O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 2, possibilita visualizar o efeito absoluto (aquele que leva em consideração o desvio padrão) de cada variável manipulada sobre a cinética de remoção da imidacloprid, com um nível de 95% de confiança.

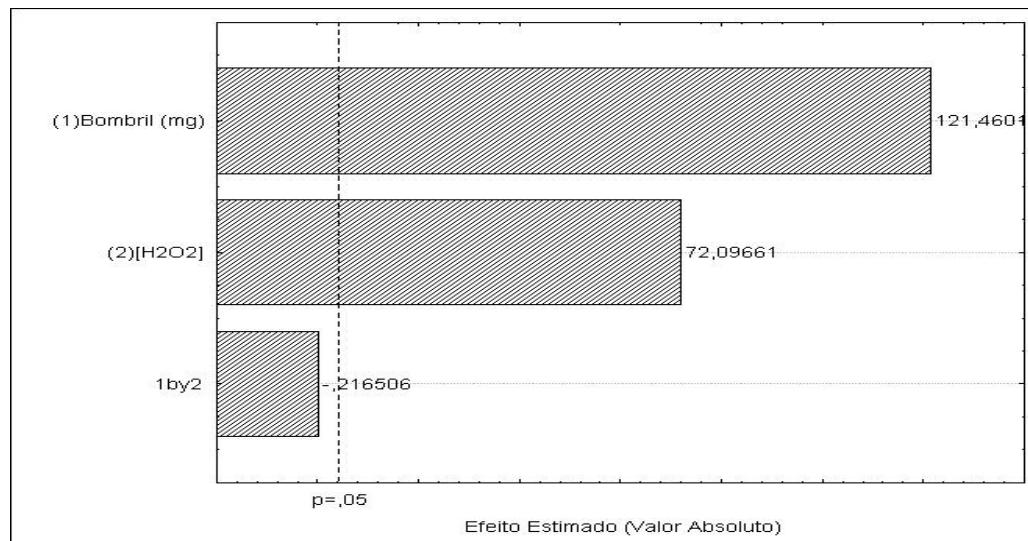


Figura 2. Gráfico de Pareto

De acordo com o Gráfico de Pareto, ambas as variáveis avaliadas apresentaram efeitos estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e positivos, ou seja, o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio e de esponja de aço (Bombril) proporciona um aumento na velocidade de remoção da imidacloprid. No entanto, não foi possível se obter um modelo empírico válido (ANOVA) para estes resultados ($F_{calculado} < F_{tabelado}$).

Neste contexto, optou-se por empregar as condições do ponto central como parâmetro para avaliar o efeito promotor do ácido fórmico. O ensaio conduzido na presença de ácido fórmico (7 ativado) apresentou uma cinética de remoção ($1,4 \text{ min}^{-1}$) aproximadamente 75% superior a obtida para o ensaio conduzido sem o ácido fórmico ($\approx 0,9 \text{ min}^{-1}$). Esta tendência está coerentes com os resultados obtidos por Dallago et al. (2004) para a remoção do corante



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

azul de metileno e foi vinculada a maior energia do radical hidroxila procedente do perácido. O radical hidroxila resultante a partir do perácido (resultante da reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico) apresenta uma energia aproximadamente três vezes superior a do radical hidroxila produzido a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (FERRAZ et al, 2005 e 2007).

3.2- Inertização da embalagem

Os valores de imidacloprid removidos durante a triplice lavagem encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Massa de imidacloprid removida da embalagem durante a tríplice lavagem

Lavagem	Massa imidacloprid (mg)
Primeira	16.330,8
Segunda	771,8
Terceira	98,2
C/ Álcool	24,4

Observa-se uma redução significativa da quantidade removida com as lavagens. No entanto, mesmo após a terceira lavagem, constata-se através de uma lavagem com álcool a remoção de imidacloprid, a qual foi vinculada a material seco aderido a tampa e a extremidade superior da embalagem, as quais não ficam constantemente em contato com o defensivo. Considerando que o produtor efetua a primeira lavagem eficientemente, os ensaios de inertização foram conduzidos empregando aproximadamente 0,8 g (lavagem 2 e 3) de imidacloprid. Esta massa de defensivo agrícola foi previamente diluída na própria embalagem com 750 mL de água. Posteriormente fez-se a adição de 7 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 5 g de esponja de aço. Após 30 minutos reacionais, em constante agitação, observamos uma remoção de 100% da imidacloprid adicionada a embalagem. Ensaios de carbono orgânico apresentaram uma mineralização de aproximadamente 80% do conteúdo orgânico presente, demonstrando a eficiência da metodologia proposta para a degradação de defensivos agrícolas, bem como da inertização de suas embalagens.

4- Conclusão

A partir dos resultados obtidos concluímos que:

- O tempo reacional influencia na quantidade removida, apresentando 100% de remoção com 30 minutos reacionais;
- A quantidade de esponja de aço e de peróxido de hidrogênio apresentam efeito significativo ($p<0,05$ positivo na cinética de remoção da imidacloprid);
- O ácido fórmico apresenta efeito promotor na cinética reacional da reação fenton, aumentando em aproximadamente 75% a velocidade de remoção da imidacloprid;
- Que é possível, através do emprego de reagentes de fácil aquisição, inertizar embalagens de defensivos agrícolas.

5- Agradecimentos

URI – Campus Erechim e FAPERGS pelas bolsas de IC e ao CNPq pelo apoio financeiro.



6- Referências

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D. e RODRIGUES, J., Mecanismo e Aplicação da Reação fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Quim. Nova*, 30 m(3), 623-628, **2007**.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Destrução de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatálise heterogênea. Tese de Doutorado em Química Analítica. Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, **1996**.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. Planejamento e otimização de experimentos. 2. ed. Campinas: Unicamp, **1996**.

BOBÉ, A.; MEALLIER, P., COOPER , J. F.; COSTE , C. M., Kinetics and Mechanisms of Abiotic Degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis), *J. Agric. Food Chem.*, 46 (7), 2834 -2839, **1998**.

DALLAGO, R. M. ; SMANIOTTO, A. ; CONCEIÇÃO, L. DA ; OLIVEIRA, L. C. A. ; FERRAZ, W., Degradação de corantes têxteis via sistema fenton heterogêneo: efeito da presença de um ácido orgânico. In: XII Encontro de Química da região Sul, 2004, Guarapuava. Livro de resumos. Guarapuava : Unicentro, **2004**.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., AGÜERA, A., ALMANSA, E., MALATO ,S. ; Evaluation of photocatalytic degradation of imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS, *Analysis*, 26, 245 –251, **1998**.

FERNÁNDEZ-ALBA, R., MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J. et al, Photocatalytic treatment of water soluble pesticides by photo-fenton and TiO₂ using solar energy, *Catalysis Today*, 76, 209-220, **2002**.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L.C.A.; DALLAGO, R. M. e C CONCEIÇÃO, L.; A novel heterogeneous Fenton-like system comprised of H₂O₂, an organic acid and an iron oxide - An empirical and computacional study. In: 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japão, **2005**.

DALLAGO, R., FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L.C.A. E CONCEIÇÃO, L., Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences, *Catalysis Communications*, 8 131-134, **2007**.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., A Review of Imperative for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp. 501-551, **2004**.

KANRAR, B; GHOSH T, PRAMANIK S.K., DUTTA S., BHATTACHARYYA A., DHURI A. V. Degradation dynamics and persistence of imidacloprid in a rice ecosystem under west Bengal climatic conditions. *Environmental contamination and toxicology*, 77, 631-637, **2006**.

LAGO, R. M. ; MOURA, F. C.C ; ARAUJO, M. H. ; ARDISSON, J D ; FABRIS, J. D. ; MACEDO, W. . Highly reactive species formed by the interface reaction in Fe-Iron oxides particles: an efficient electron transfer system for environmental applications. *Applied Catalysis General*, v. 307, p. 195-205, **2006**.

MALATO ,S.; CACERES, J., FERNÁNDEZ-ALBA, R. Et al, Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO₂ Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (21), 4359 -4366, **2001**.



2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 28 a 30 de Abril de 2010

MOZA, P.N., HUSTERT, R., FEICHT, E. KETRUP, A., Photolysis of imidacloprid in aqueous solutions, *Chemosphere*, 36 (3), 497-502, **1998**.

NOGUEIRA, R.F.P. e VILLA, R. D., Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p,p'DDT, *Eclética Química*, 30, 69-76, **2005**.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G., da Silva, M.R.A., VILLA, R. D. e Oliveira, M.C., Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Quím. Nova*, 30 (2), 400-408, **2007**.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F., Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento. Ed. Casa do Pão, 2005. Campinas – SP, **2005**.

SEGURA, C.; ZAROR, C.; MANSILLA H. D, MONDACA M. A. Imidacloprid oxidation by photo-fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*. *In press*, **2007**

TEIXEIRA, C. P., B., DE ALMEIDA; JARDIM, W., F., Processos oxidativos avançados. Caderno temático. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, **2004**.

WAMHOFF, H.; SCHNEIDER, V., Photodegradation of imidaclopride, *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1730 -1734, **1999**.