

DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA AMICARBAZONA ATRAVÉS DE ATIVAÇÃO DE PERSULFATO COM FERRO DE VALÊNCIA ZERO

L. T. N. FUGITA¹, C. A. L. GRAÇA¹ e A.C. S. C. TEIXEIRA¹

¹Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lucas.fugita@usp.br

RESUMO – A presença de quantidades alarmantes de contaminantes emergentes no meio ambiente tem alertado a comunidade científica para a necessidade de desenvolver tecnologias alternativas capazes de remover estes contaminantes, uma vez que os processos convencionais são insuficientes. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm-se revelado alternativas promissoras. De entre os POA mais aplicados estão os que se baseiam na reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), porém estes processos apresentam algumas limitações operacionais, como, por exemplo, a reduzida faixa de pH em que se pode trabalhar. Dessa maneira, a utilização de um fonte sólida de ferro em vez de Fe(II) aparenta ser uma solução para tal limitação. Posto isto, neste trabalho foi estudada a reação tipo Fenton, baseada na reação entre uma fonte sólida de ferro – o ferro de valência zero (FVZ) – e um oxidante recentemente explorado – o persulfato (PS). O poluente modelo neste estudo foi o pesticida amicarbazona (AMZ). Avaliou-se o efeito da dosagem inicial de FVZ e PS, bem como do pH, permitindo concluir que o processo PS/FVZ é promissor para a remediação de águas contaminadas com AMZ.

1. INTRODUÇÃO

Processos do tipo Fenton, baseados na reação entre uma fonte de ferro e um oxidante forte (como H_2O_2 , por exemplo), estão entre os Processos Oxidativos Avançados (POA) mais estudados para tratamento de efluentes (Babuponnusami e Muthukumar, 2014). Este processo provou degradar com sucesso fármacos (Trovó et al. 2009; Trovó et al. 2011), pesticidas (MacKul' Ak et al., 2011), hormônios (Xu et al., 2009), corantes (Sohrabi et al., 2014) etc. POA convencionais são baseados na produção de radicais hidroxila (HO^\bullet), uma espécie oxidante poderosa que ataca pouco seletivamente matéria orgânica. Recentemente, POA mediados por radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ têm recebido especial atenção devido às suas vantagens: os reagentes utilizados para geração de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são mais baratos e se dispersam por distâncias maiores (Zhang et al., 2014); $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são menos propensos a serem sequestrados por outras moléculas orgânicas (Ji et al., 2015) e após a oxidação são transformados em íons sulfato, ambientalmente amigáveis (Zhang et al., 2014). Um dos reagentes mais utilizados para gerar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ é o íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), o qual pode ser ativado por calor, bases, radiação UV e metais de transição. O ferro na forma de íon ferroso (Fe^{2+}) tem sido o metal mais utilizado para ativação do PS (Equação 1) devido a sua abundância, baixo custo e propriedades não

tóxicas (Graça *et al.*, 2017). Sendo assim, este processo pode ser considerado um processo do tipo Fenton.



Contudo, quando o Fe^{2+} transforma-se em Fe^{3+} a ativação do PS termina, então grandes quantidades de Fe^{2+} são necessárias para compensar esse efeito, o que consiste em uma desvantagem desse processo.

Por essas razões, fontes alternativas de Fe^{2+} , tais como magnetita (Avetta *et al.*, 2015) e complexos de Fe(III) (Graça *et al.*, 2017) têm sido exploradas para ativação do PS de maneira mais eficiente por meio da reciclagem de Fe^{2+} ao longo da reação. Na ausência de luz, o FVZ pode ser uma alternativa para induzir a ativação do PS, uma vez que a corrosão deste material em meio aquoso pode liberar Fe^{2+} gradualmente (Equações 2 e 3), permitindo a ativação do PS por períodos mais extensos.



Dado isso, neste estudo avaliou-se a degradação do herbicida amicarbazona (AMZ), por meio da ativação do PS com FVZ, explorando-se o efeito das dosagens iniciais de FVZ e PS, bem como do pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Amostras de grau técnico (> 95,4% m/m) e analítico (99,9% m/m) de AMZ foram cedidas pela Arysta LifeScience Corp. e utilizadas sem purificação posterior. Todas as soluções aquosas foram preparadas em água Milli-Q.

Micro partículas de FVZ foram adquiridas da J.T. Baker (USA). As partículas possuem área superficial de $3,092 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (determinada por adsorção isotérmica de N_2). Todos os demais produtos químicos eram de qualidade analítica.

2.2 Procedimentos experimentais

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, em um béquer de 250 mL ao abrigo da luz externa. A solução foi agitada magneticamente a uma temperatura inferior a 20°C usando um banho de água gelada para garantir que o persulfato não fosse ativado pelo calor. Primeiramente, a quantidade desejada de FVZ foi adicionada em 100 mL de solução contendo $41,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AMZ. Depois, adicionou-se o PS para iniciar a reação de oxidação. Amostras foram retiradas em tempos determinados, imediatamente filtradas por membranas PVDF $0,22 \mu\text{m}$ para separar as partículas de FVZ e misturadas com 300 μL de MeOH para parar a reação. Quando necessário, o pH foi ajustado com soluções de NaOH ou HClO_4 .

2.3 Métodos analíticos

A concentração de ferro dissolvido foi determinada de acordo com o procedimento padrão de o-fenantrona (Mortatti *et al.*, 1982), e o complexo vermelho formado foi determinado espectrofotometricamente em 510 nm.

A concentração de AMZ durante os experimentos de degradação foi determinada por HPLC-UV (Shimadzu, Series 20A).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos controle na ausência de FVZ ou PS foram realizados, variando a concentração de cada reagente, e nenhuma degradação significativa foi observada durante 24h, confirmando que nenhum dos reagentes isoladamente é responsável pela degradação observada durante o tempo de reação (máximo de 180 minutos).

A presença de óxido de Fe(II) na superfície das micro partículas após experimentos com PS+AMZ foi confirmada por difração de raios-X (DRX). Uma das principais vantagens da utilização do FVZ em vez de Fe(II) para ativar o persulfato é a capacidade do primeiro de gradualmente liberar Fe(II) ao longo do tempo, o que foi observado para as micro partículas.

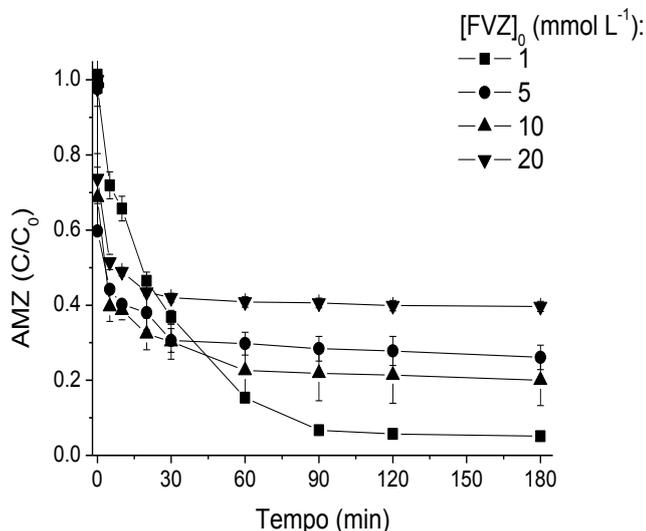
3.1 Efeitos da dosagem inicial de FVZ e PS

O efeito da dosagem inicial de FVZ foi investigado adicionando diferentes quantidades de micro FVZ na solução de AMZ contendo $41,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (10 mg L^{-1}) do poluente, mantendo a concentração inicial de PS fixa em 1 mmol L^{-1} . Observou-se aumento gradual do pH ao longo do tempo, o que foi considerado dependente da dosagem inicial de FVZ. O pH começou a aumentar mais cedo para dosagens iniciais maiores de FVZ, o que é esperado, uma vez que a quantidade de OH^- liberada pela corrosão do ferro é proporcional à concentração inicial de Fe^0 de acordo com as Equações 2 e 3 (Deng *et al.*, 2014). Entretanto, ao longo do tempo o aumento de pH promoveu a precipitação de Fe^{2+} , o que acabou com sua disponibilidade para reagir com PS (Equação 1) e conseqüentemente diminuiu a degradação da AMZ (Figura 1). Outro fator que pode ter contribuído para menor remoção de AMZ com o aumento da dosagem de FVZ é o sequestro de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pelas quantidades em excesso de Fe^{2+} , de acordo com a Equação 4, reduzindo a eficiência da degradação (Deng *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2016).



Resultados similares foram observados por Wei *et al.* (2016), para os quais altas dosagens de FVZ diminuíram a eficiência da degradação de bentazon por PS/FVZ.

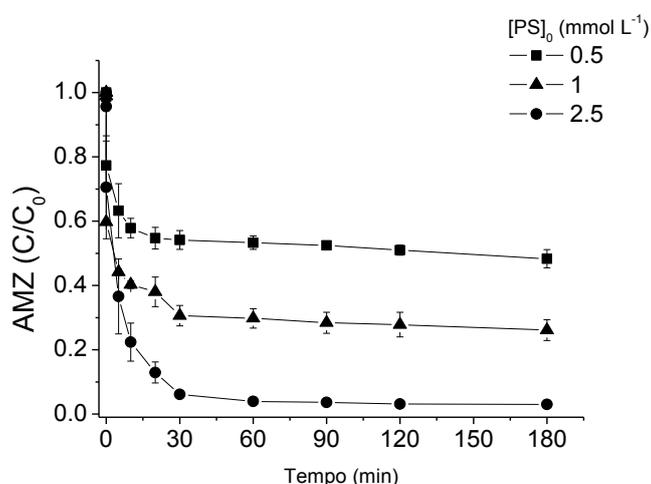
Figura 1 – Efeito da dosagem inicial de FVZ na degradação de AMZ pelo processo PS/FVZ. $[AMZ]_0 = 41,4 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[PS]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$; $1 < [FVZ]_0 < 20 \text{ mmol L}^{-1}$; pH livre.



Quanto ao efeito da concentração inicial de PS, a Figura 1 indica que a degradação de AMZ aumenta com o aumento da concentração inicial de PS, o que é esperado uma vez que mais radicais são gerados. Além disso, uma maior concentração inicial de PS causou um aumento mais lento do pH ao longo do tempo de reação. Como consequência, mais radicais SO₄⁻ são produzidos, pois a condição ácida é favorável para a formação e manutenção dos íons ferrosos (Fe²⁺) em solução (Equação 5), portanto existindo mais Fe²⁺ disponível para reagir com PS.



Figura 2 – Efeito da concentração inicial de PS na degradação de AMZ pelo processo PS/FVZ. $[AMZ]_0 = 41,4 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FVZ]_0 = 5 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,5 < [PS]_0 < 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; pH livre.

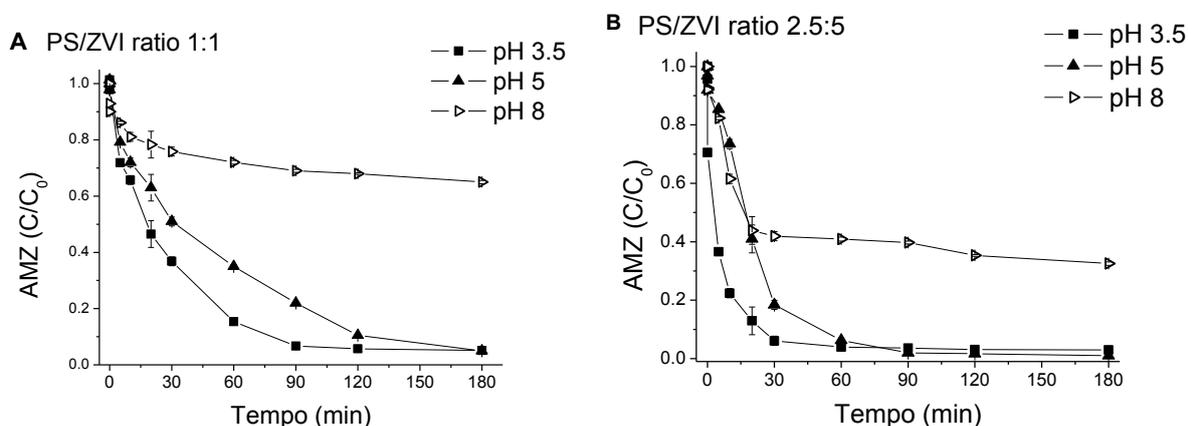


As duas proporções de PS/FVZ que promoveram a maior remoção de AMZ, ou seja, 1:1 e 2,5:5, foram escolhidas para realizar os experimentos descritos a seguir.

3.2 Efeito do pH da solução

Para avaliar o efeito do pH na degradação da AMZ pelo processo PS/FVZ, experimentos foram realizados em três pH diferentes: 3,5; 5 e 8, para as proporções 1:1 e 2,5:5 de PS/FVZ (Figuras 3A e 3B, respectivamente). O sistema PS/FVZ promoveu degradação da AMZ em ampla variação de pH, embora com menor eficácia em pH 8. Isso acontece devido ao fato de que os íons de ferro serem insolúveis neste pH, formando precipitados e tornando-se indisponíveis para as reações. Mesmo assim, para a maior proporção PS/FVZ, aproximadamente 70% da AMZ foram removidos em condições alcalinas, indicando que grandes quantidades de FVZ e PS juntos podem superar este inconveniente. Estudos em que Fe^{2+} é ativado com PS para degradação de poluentes orgânicos mostram que este processo é efetivo apenas em condições ácidas (Rao *et al.*, 2014). Dado isso, os resultados do presente trabalho confirmam que FVZ é muito mais adequado à ativação do PS do que Fe^{2+} , uma vez que permite trabalhar em um intervalo maior de pH. Contudo, íons sulfato presentes em excesso na solução podem sequestrar radicais HO^\bullet , o que explica o pior desempenho do sistema PS/FVZ em meio alcalino e evidencia a fase de estagnação no perfil de degradação da AMZ para maiores quantidades de PS (2,5 mmol L^{-1} , Figura 3B).

Figura 3 – Efeito do pH da solução na degradação da AMZ pelo processo PS/FVZ para proporções PS/FVZ de (A) 1:1 e (B) 2,5:0,5 com $[\text{AMZ}]_0 = 41,4 \mu\text{mol L}^{-1}$.



4. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu concluir que com o aumento da concentração de FVZ a eficiência do processo PS/FVZ diminui, ao passo que aumentando a concentração de PS, a eficiência aumenta. Variando o pH, verificou-se elevada remoção de AMZ em todo o intervalo estudado (pH 3.5-8), embora seja evidente o desempenho pior do processo em condições alcalinas. De um modo geral, o processo aqui estudado permitiu remover eficazmente o poluente alvo, em uma ampla gama de concentrações de reagentes e pH, mostrando-se atrativo para uma possível aplicação para tratamento de águas e efluentes contaminados com AMZ.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES-PROEX, CAPES-PROCAD, FAPESP e ao Programa BE-Mundus pelo apoio financeiro. Agradece-se também a Arysta LifeScience Corp, pelo fornecimento das amostras de amicarbazona.

6. REFERÊNCIAS

- AVETTA P, *Implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-fenton-like conditions*. Environ Sci Technol, v.49, p.1043–1050, 2015.
- BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. J Environ Chem Eng, v. 2, p. 557–572, 2014.
- GRAÇA CAL, VELOSA AC de, TEIXEIRA ACSC. *Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe²⁺*. Catal Today, v. 280, p. 80–85, 2017.
- JI Y, DONG C, KONG D. *Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides*. Chem Eng J, v. 263, p.45–54, 2015.
- MACKUL'AK T, PROSUEK J, ŠVORC L. *Degradation of atrazine by Fenton and modified Fenton reactions*. Monatshefte fur Chemie v. 142, p. 561–567, 2011.
- MORTATTI FJ, KRUG LCR, PESSENDA. *Determination of iron in natural waters and plant material with 1,10-phenanthroline by flow injection analysis*. Analyst 107, v. 659–6, p. 659–663, 1982.
- SOHRABI MR, KHAVARAN A, SHARIATI S, SHARIATI S. *Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design*. Arab J Chem., 2014.
- TROVÓ AG, NOGUEIRA RFP, AGUERA A. *Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation*. Water Res, v. 43, p.3922–3931, 2009.
- TROVÓ AG, PUPO Nogueira RF, AGUERA A. *Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment*. Water Res, v. 45, p. 1394–1402, 2011.
- WEI X, GAO N, LI C. *Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water*. Chem Eng J, v. 285, p. 660–670, 2016.
- XU XR, LI XY, LI XZ, LI H BIN. *Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes*. Sep Purif Technol, v. 68, p. 261–266, 2009.
- ZHANG Q, CHEN J, DAI C. *Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution*. J Chem Technol Biotechnol., 2014.