

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO FOTO-FENTON NA DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE CARRAPATICIDA

Caio Fernando Gromboni e Antônio Gilberto Ferreira

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Marcos Yassuo Kamogawa

Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP, Brasil

Ana Rita de Araujo Nogueira*

Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, CP 339, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 17/6/05; aceito em 5/5/06; publicado na web em 26/9/06

EVALUATION OF THE PHOTO-FENTON REACTION IN THE DECOMPOSITION OF TICK RESIDUES. Experimental procedures based on factorial design and surface response methodology were applied to establish experimental conditions for the decomposition of a 1:400 (v/v) *Supocade*[®] (chlorfenvinphos 13.8% and cypermethrin 2.6%) solution, used to control cattle ticks. Experiments exploring photo-oxidative reactions were performed with and without UV radiation, fixing exposition time and pesticide volume, and varying the oxidant mixture. The use of 3.6 mmol L⁻¹ Fe²⁺ plus 1.9 mol L⁻¹ H₂O₂ plus UV radiation provided destruction of 94% of the original carbon content and reduction of aromatic, aliphatic and carbinolic compounds, evaluated by determination of residual carbon content by ICP OES and NMR analysis.

Keywords: photo-Fenton; pesticide residue; UV radiation.

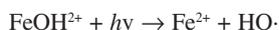
INTRODUÇÃO

O emprego de defensivos químicos, fertilizantes e sais minerais, tem propiciado a obtenção de produtividades cada vez maiores na agropecuária. Contudo, para atingir tal eficiência, existe o problema ambiental originado pelas elevadas quantidades de resíduos químicos gerados. Nesse contexto, pode ser citada como exemplo a contaminação de solos e águas por pesticidas empregados no controle de carrapatos em bovinos, onde comumente centenas de litros de solução residual de carrapaticida são gerados e muitas vezes descartados indiscriminadamente pelo produtor rural. Durante as aplicações de carrapaticidas em bovinos, são utilizados cerca de 4 a 5 L dessa solução para cada animal adulto. Em regiões em que a pecuária possui grande produção, o volume de solução residual gerado é expressivo.

Alternativa cada vez mais utilizada para tratamento de resíduos e para decomposição de amostras orgânicas, os processos fotooxidativos são relativamente simples e bastante eficientes. Esses processos baseiam-se na formação de radical hidroxila (HO•), agente altamente oxidante e reativo, com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total decomposição^{1,2}. Geralmente consistem na união da radiação UV com substâncias químicas que facilitam a produção das hidroxilas, responsáveis pela decomposição dos compostos orgânicos. Diversas substâncias podem ser empregadas com esse objetivo, sendo que algumas se destacam, tais como TiO₂, H₂O₂, Fe²⁺-Fe³⁺, O₃ e K₂S₂O₈. A radiação UV, com comprimentos de onda de 6 a 400 nm, divide-se em ultravioleta próximo, distante e no vácuo. A energia gerada por essa radiação é suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e, conseqüentemente, capaz de romper algumas ligações químicas. Apesar da radiação UV conseguir gerar radicais oxidantes, em muitos casos, principalmente quando o composto não sofre fotólise direta, ou essa é muito pequena, o uso combinado com outros agentes oxidantes propicia um aumento de eficiência.

O emprego de processos fotooxidativos foi utilizado com sucesso no tratamento de resíduos de biocidas³, de corantes⁴ e de resíduos laboratoriais⁵. Dentre suas principais vantagens podem ser citadas: a mineralização do poluente e não somente sua transferência de fase; a possibilidade de emprego em compostos refratários a outros tratamentos; a transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); o forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não há necessidade de pós-tratamento ou disposição final; em muitos casos, há menor consumo de energia, permitindo a redução de custos e, é possível o tratamento *in situ*⁶.

Em função da baixa toxicidade, fácil obtenção e do baixo custo dos reagentes, a geração de radical hidroxila a partir da reação do ferro com o peróxido de hidrogênio é freqüentemente utilizada como alternativa para tratamento de resíduos. Essa reação foi proposta originalmente por Henry J. H. Fenton, em 1894, para a oxidação do ácido tartárico e é atualmente conhecida como "reação Fenton". A combinação de peróxido de hidrogênio e íons Fe²⁺ ou Fe³⁺ com radiação ultravioleta (UV), denominado processo foto-Fenton⁷⁻⁹, produz mais radicais hidroxilas quando comparado ao método Fenton convencional (Fe²⁺ com H₂O₂) ou à simples fotólise, aumentando a eficiência na degradação de poluentes orgânicos, atribuída principalmente à foto-redução de Fe³⁺ para Fe²⁺¹⁰.

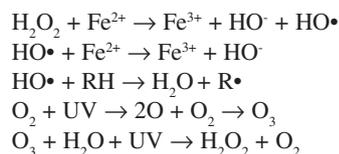


Durante a reação, ocorre também a formação de outros compostos intermediários¹¹: estados excitados da matéria orgânica dissolvida, peróxido de hidrogênio, oxigênio singlete, elétron hidratado, íons superóxidos, radicais organoperóxidos, radicais hidroxila e radicais halogênios. A formação desses radicais é o ponto chave do procedimento, melhorando a eficiência de decomposição.

De maneira geral, durante a reação foto-Fenton podem ser citadas as seguintes etapas do mecanismo: fotorredução de íons Fe³⁺ formando íons Fe²⁺, que reagem com H₂O₂; aumento da decomposi-

*e-mail: anarita@cppse.embrapa.br

ção de H_2O_2 pela absorção da luz UV e fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidróxio-complexos de Fe^{3+} é uma fonte adicional de $\text{HO}\cdot$, conforme a reação:



O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística e seu uso é importante na química analítica para diferentes amostras e propósitos¹²⁻¹⁵, pois possibilita a visualização das possíveis interações entre as variáveis selecionadas, considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos.

O principal enfoque desta proposta foi avaliar a eficiência da decomposição de resíduo de carrapaticida pelo processo foto-Fenton, para uso no tratamento de resíduos orgânicos relativamente concentrados, provenientes da atividade agropecuária. Uma das consequências do desenvolvimento do trabalho foi a obtenção de grande quantidade de informações a partir de dados numéricos e a aplicação da quimiometria facilitou a interpretação de forma mais rápida e eficiente dos dados originados.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Para a degradação dos resíduos de solução carrapaticida foi empregada uma câmara fotooxidativa construída em madeira com as dimensões apresentada na Figura 1. Uma lâmpada germicida de ultravioleta de 45 cm com 15 W de potência, alimentada por um transformador eletrônico de 110/220 V (normalmente utilizado para lâmpadas fluorescentes) foi instalada dentro da câmara, com um sistema de ajuste de altura para aproximar ou afastar a lâmpada da base onde eram colocadas as amostras. Neste trabalho, a distância foi fixada em 35 mm. O interior da câmara foi revestido com papel alumínio, visando maior aproveitamento da radiação UV a partir da reflexão da luz.

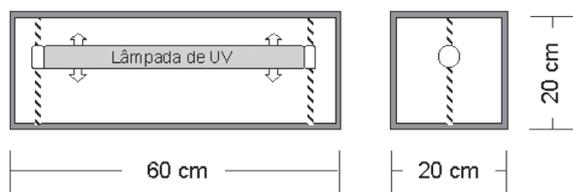


Figura 1. Câmara de irradiação ultravioleta. Construída em madeira e interior revestido em alumínio. Potência da lâmpada – 15 W, 45 cm de comprimento. Maiores informações no texto

Os estudos foram conduzidos a partir da transferência de 3 mL de solução carrapaticida (1:400 v/v), que apresenta pH de aproximadamente 3, para frascos de polipropileno. Em função das dimensões da câmara e dos frascos de amostra, 20 recipientes eram tratados simultaneamente.

Os teores de carbono residual (CCR) foram empregados como parâmetro para medida da eficiência da degradação e foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Vista RD, Varian, Multigrave, Austrália) equipado com câmara ciclônica e nebulizador concêntrico, operado em condições robustas com potência de 1,3 kW e vazão do gás de nebulização de 0,60 L min⁻¹, e foi utilizada a linha espectral 193,027 nm¹⁶.

Para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear foi utilizado um equipamento de 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio), marca Bruker, modelo Avance, à temperatura de 298K.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e os volumes finais ajustados com água destilada e deionizada. A vidraria utilizada foi cuidadosamente lavada com detergente e a seguir, para se evitar a contaminação pelo ferro e auxiliar a oxidação de possíveis resíduos orgânicos, foi descontaminada durante 24 h em banho oxidante, contendo 10% v/v HNO_3 .

Curvas analíticas foram construídas a partir de soluções estoque contendo 20.000 mg L⁻¹ de C (Merck). Para a degradação das soluções carrapaticidas foram utilizados $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 30% m/v (Merck). Nas análises de RMN foram utilizados éter dietílico, clorofórmio (CDCl_3), ácido fosfórico, tetrametilsilano (TMS) e dimetilformamida (DMF) (Merck).

Resíduo

O carrapaticida empregado é denominado comercialmente Supocade®, concentrado e emulsionável, contendo em cada litro 25 g de Cipermetrina (alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato) e como princípio ativo majoritário 138 g de Clorfenvinfos (2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato), sendo considerado de grau de toxidez I (extremamente tóxico). Soluções carrapaticidas foram preparadas simulando condições reais de um banho carrapaticida na proporção de 1:400 (concentrado:água).

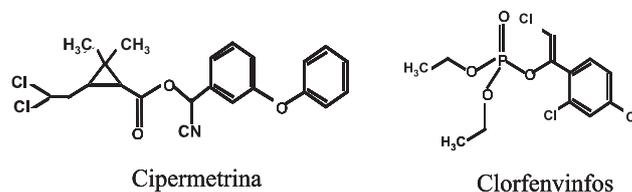


Figura 2. Fórmulas estruturais do princípio ativo do carrapaticida

Decomposição dos resíduos de carrapaticida

Para avaliação da eficiência de decomposição a partir das medidas dos teores de carbono residual por ICP OES, foi montado um planejamento fatorial 2³, onde eram executados experimentos sistemáticos em triplicatas, utilizando soluções contendo Fe^{2+} na concentração de 1000 mg L⁻¹ com volume mínimo de 1 mL e máximo de 3 mL e H_2O_2 30% m/v, utilizado como oxidante, nos volumes equivalentes aos do Fe^{2+} . O último parâmetro investigado foi a ausência ou a presença da radiação UV, durante um período de 24 h. O teor de carbono original foi quantificado antes das fotooxidações e os teores de carbono residual¹⁶ determinados após correção do volume das soluções para 10 mL com água, imediatamente após a realização das fotooxidações.

Após terem sido estabelecidas as condições analíticas para a utilização da câmara fotooxidativa, 20 novos tratamentos foram avaliados de acordo com as seguintes condições:

- 3 mL de solução carrapaticida + 1 mL de Fe^{2+} + 1 mL de H_2O_2 (Fenton);
- 3 mL de solução carrapaticida + 24 h de irradiação UV (UV);
- 3 mL de solução carrapaticida + 1 mL de Fe^{2+} + 24 h de irradiação UV (Fe+UV);

d) 3 mL de solução carrapaticida + 1 mL de Fe^{2+} + 1 mL de H_2O_2 + 24 h de irradiação UV (foto-Fenton).

Preparo da amostra para análise de RMN

As amostras submetidas aos tratamentos descritos anteriormente foram analisadas por RMN, com a finalidade de se verificar as características dos produtos formados após a degradação. A extração líquido-líquido com emprego de éter dietílico foi empregada para a extração dos compostos resultantes. As fases orgânicas foram coletadas e rotovaporadas em temperatura de 25 °C, sendo a seguir liofilizadas. Na seqüência, foram analisadas por RMN utilizando CDCl_3 como solvente. Os espectros de ^1H foram referenciados utilizando-se TMS e DMF como padrões internos para efeito de comparação entre eles. Para os espectros de ^{31}P , utilizou-se como referência externa H_3PO_4 (85%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização da câmara fotooxidativa

Ao realizar-se um estudo de interferentes, verificou-se que para a determinação dos teores de carbono residual por ICP OES ocorrem interferências espectrais severas no comprimento de onda 247,856 nm, devido aos elevados teores de Fe presentes. Porém, o mesmo não ocorreu na linha espectral de maior sensibilidade, 193,027 nm, que foi utilizada sem problemas.

De modo geral, a melhor eficiência de decomposição foi obtida com a utilização da reação foto-Fenton, obtendo-se decomposições próximas a 90% em relação ao teor de carbono original. Apenas cadeias orgânicas de menor massa molar resultaram do composto orgânico inicial.

Na Figura 3 é ilustrada a superfície de respostas obtida a partir dos teores de carbono residual e das concentrações variáveis de Fe^{2+} e de H_2O_2 estipuladas no planejamento experimental, com tempo de exposição fixado em 24 h. Esse período foi estabelecido após experimentos prévios demonstrarem a influência crescente do tempo na eficiência da decomposição. Com os resultados obtidos, foi possível observar que as melhores condições de decomposição do produto nas condições estudadas foram: volumes de 1 mL de Fe^{2+} 1000 mg L^{-1} e 1,0 mL de H_2O_2 30% m/v (equivalentes a 3,6 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 1,9 mol L^{-1} de H_2O_2), para 3 mL de carrapaticida na diluição 1:400 v/v.

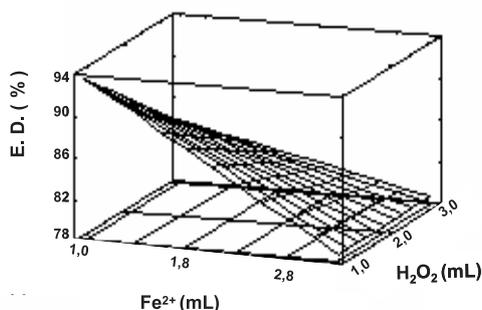


Figura 3. Gráfico de superfície de resposta do planejamento fatorial 2^3 , utilizado na otimização das condições experimentais para destruição de solução carrapaticida. Consideradas as variáveis volume (mL) de Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) e volume (mL) de H_2O_2 , quanto à eficiência de decomposição (E.D.)

No estudo de eficiência de decomposição que é apresentado na Figura 4, pode-se notar a efetiva ação da radiação UV. Quando as amostras foram irradiadas durante 24 h, a irradiação UV possibilitou a redução em aproximadamente 50% dos teores originais de car-

bono quando comparada aos estudos efetuados nas mesmas condições porém na ausência da radiação UV. Já ao se empregar a reação foto-Fenton, a radiação UV propiciou cerca de 25% de aumento da eficiência de decomposição em comparação à reação Fenton.

Os íons Fe^{3+} formados em função da oxidação dos íons Fe^{2+} são responsáveis pela formação de radicais oxidantes adicionais, promovendo maior eficiência de degradação dos compostos orgânicos em função da fotólise do ferro, formando um aquacomplexo: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (representado como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$)¹⁷. A fotólise do aquacomplexo regenera Fe^{2+} , demonstrando que pouca quantidade de Fe^{2+} se apresenta eficiente quando submetido à radiação UV.

Por outro lado, aparentemente quando maiores volumes de reagentes são adicionados, ocorre uma diminuição na eficiência da decomposição (Figura 3). Esse fato pode estar relacionado a fatores sinérgicos e antagônicos entre essas reações competitivas pelos radicais hidroxila. Deve ser enfatizado que a concentração de equilíbrio dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é fortemente dependente das condições experimentais (peróxido de hidrogênio, tipo de ligante, intensidade da luz, concentração total de íons, etc.) e mesmo a escolha de altas concentrações iniciais de Fe^{2+} ou H_2O_2 nem sempre proporciona efeitos benéficos¹⁸. Considerando-se o ferro, quando adicionado em grandes quantidades pode competir com o carrapaticida em solução pelos radicais $\text{HO}\cdot$ ($\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$)¹⁹. Existe ainda o problema ambiental, uma vez que a quantidade residual dos sais de ferro adicionados gerará maior quantidade de sólidos dissolvidos. Também no caso do peróxido de hidrogênio a literatura apresenta uma grande variedade de condições, não existindo um valor ótimo. Alguns autores constataram que o aumento na concentração de peróxido não afeta a eficiência da reação de degradação de resíduos orgânicos diluídos em água, tais como ácido dicloroacético ou 2,4-diclorofenol^{18,20}. Parra et al.¹⁹ sugerem que pode ocorrer a auto-decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, ou que o excesso de peróxido poderia reagir com os radicais $\text{HO}\cdot$, competindo com o poluente orgânico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do tratamento. É importante considerar que a maioria dos estudos é feita de forma univariável, o que pode mascarar algum efeito sinérgico que possa ocorrer. No presente experimento, o planejamento experimental realizado possibilitou, com relativamente poucos experimentos, a definição da faixa adequada de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 para a degradação do pesticida estudado, dentro das condições experimentais pré-estabelecidas (Figura 4).

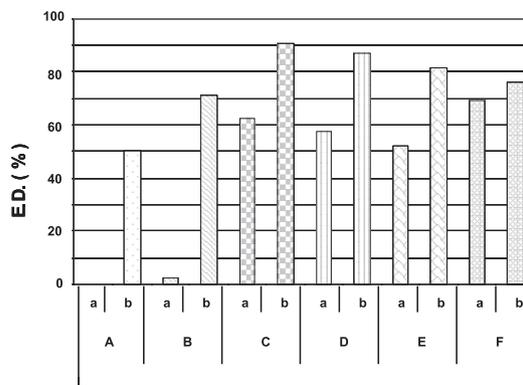


Figura 4. Eficiência de decomposição (E.D.) referente a 3 mL da solução carrapaticida (S.C.): a - sem UV; b - com UV; A - S.C.; B - S.C. + 1 mL Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}); C - S.C. + 1 mL Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) + 1 mL H_2O_2 ; D - S.C. + 1 mL Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) + 2 mL H_2O_2 ; E - S.C. + 3 mL Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) + 1 mL H_2O_2 ; F - S.C. + 3 mL Fe^{2+} (1000 mg L^{-1}) + 3 mL H_2O_2

Espectros de RMN

A partir da análise dos espectros de hidrogênio, apresentados

Tabela 1. Valor da integração das regiões no espectro de RMN de ^1H e ^{31}P

Amostra	Valor da integração do padrão interno	Valor da integração da parte aromática	Valor da integração olefínica / carbinólica	Valor da integração da parte alifática	Total das integrações	Presença de ^{31}P
Pura	1	6,8	16,9	39,6	56,5	+
UV	1	1,7	11,1	13,7	26,5	+
Fe+H ₂ O ₂	1	2	7,4	12,1	21,5	-
Fe+H ₂ O ₂ +UV	1	0,7	7,9	8,1	16,7	-
Fe+UV						-

na Figura 5, é possível se comparar as integrações dos espectros da amostra pura com as demais somas dos valores das integrais das quatro amostras e verificar que a amostra que apresenta menor percentagem de material orgânico é a amostra tratada com o sistema foto-Fenton, sendo o tratamento apenas com radiação UV o que resultou em maiores teores de resíduo. Os valores de integração de cada região e sua somatória são apresentados na Tabela 1.

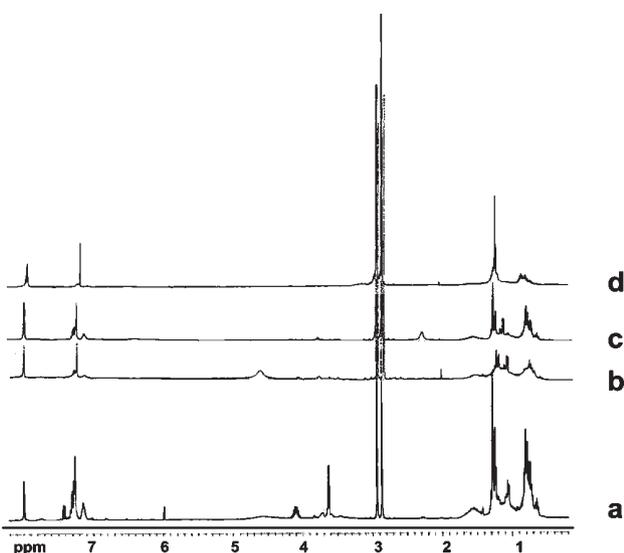


Figura 5. Espectros de RMN ^1H da solução carrapaticida: a – carrapaticida puro; b – UV; c – $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$; d – $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$

A redução mais significativa em todos os espectros foi na região aromática. Provavelmente ocorra inicialmente a ruptura do anel aromático, que é transformado em substâncias alifáticas e carbinólicas que, a seguir, são decompostas em CO_2 e H_2O .

A presença de Fe paramagnético nas amostras Fe+UV causou um alargamento excessivo das linhas no espectro de ^1H , não sendo possível a realização de análise comparativa entre esse espectro e os demais. Vale ressaltar que a integração da região carbinólica incluindo os sinais da metila da DMF não interfere na análise dos espectros de hidrogênio, pois foram adicionadas as mesmas quantidades deste reagente (2 μL) em todas as amostras.

Em relação aos testes qualitativos obtidos a partir de estudos exploratórios envolvendo RMN de ^{31}P , foi verificada a presença desse elemento no padrão e na amostra submetida à radiação UV, sendo que nas demais amostras não foram observados sinais nos espectros obtidos sob as mesmas condições. Provavelmente a presença de ferro tenha contribuído para a formação de H_3PO_4 e/ou sais correlatos que iriam para a fase aquosa, não sendo extraídos pela fase orgânica. Os resultados demonstram a destruição dessa região do clorfenvinfos, composto presente em maior quantidade no produto estudado (Supocade[®]) (Figura 2).

CONCLUSÃO

A utilização do planejamento experimental permitiu uma melhor avaliação dos dados obtidos, verificando-se que 3,6 mmol L^{-1} $\text{Fe}^{2+} + 1,9 \text{ mol L}^{-1}$ H_2O_2 submetidos à radiação UV (reação foto-Fenton) permitem a destruição de 94% do composto orgânico original, sendo essas as condições que apresentaram maior eficiência de decomposição entre as alternativas avaliadas. A proposta apresenta-se viável e potencialmente adequada para tratamento de resíduos tóxicos que contenham compostos orgânicos solúveis, além de poder ser utilizada diretamente no campo, sem necessidade de transporte até o laboratório. O mesmo protótipo já foi aplicado para tratamento de resíduos fenólicos e nitrofenólicos, sendo obtidos resultados bastante promissores.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e à EMBRAPA pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
- Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 847.
- De Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B.; *Chemosphere* **1999**, *39*, 2693.
- Xu, Y.; *Chemosphere* **2001**, *43*, 1103.
- Naffrechoux, E.; Chanous, S.; Petrier, C.; Suptil, J.; *Ultrason. Sonochem.* **2000**, *7*, 255.
- Teixeira, C. P. A. B.; Introdução a conceitos teóricos e práticos sobre processos oxidativos avançados, I. Escola de Química Ambiental do IQ-UNICAMP, 2004.
- Lu, M. C.; Roam, G. D.; Chen, J. N.; Huang, C. P.; *Water Res.* **1994**, *30*, 29.
- Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 944.
- Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 313.
- Gernjak, W.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Malato, S.; Caceres, J.; Bauer, R.; Fernández-Alba, A. R.; *Chemosphere* **2003**, *50*, 71.
- Pereira-Filho, E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 246.
- Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Ed. Unicamp: Campinas, 2001.
- Zhou, C. Y.; Wong, M. K.; Koh, L. L.; Wee, Y. C.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *314*, 121.
- Martín-García, M. B.; Bellido-Milla, D.; Jimenez-Jimenez, A.; Hernández-Artiga, M. P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 527.
- Ferreira, S. L. C.; dos Santos, W. N. L.; Bezerra, M. A.; Lemos, V. A.; Bosque-Sendra, J. M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 443.
- Gouveia, S. T.; Silva, F. V.; Costa, L. M.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 269.
- Katsumata, H.; Kaneco, S.; Suzuki T.; Ohta, K.; Yobiko, Y.; *Chem. Eng. J.* **2005**, *108*, 269.
- Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 553.
- Parra, S.; Sarria, V.; Malato, S.; Péringier, P.; Pulgarin, C.; *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, 153.
- Nogueira, R. F. P.; Guimarães, J. R.; *Water Res.* **2000**, *34*, 895.