

Análise da capacidade de remoção do agroquímico DCMU em meio aquoso utilizando hidróxidos duplos lamelares.

Gabriel C. Gomes (PG)^{1*}, Renato Rosseto (PQ)²

*gabrielcg.quimica@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis

RESUMO: Uma das grandes preocupações da humanidade está voltada ao meio ambiente e sua conservação, principalmente ao que se refere ao manejo de águas e solos. A utilização de agroquímicos de forma indiscriminada e massiva é uma problemática atual, e estudos e metodologias que visam a remoção de pesticidas agrícolas são necessariamente importantes. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também chamados de argilas ânionicas, apresentam-se como candidatos em potencial na remoção de contaminantes em solução, uma vez que podem exibir alta capacidade de adsorção, devido a poros e lamelas bidimensionais flexíveis. Este trabalho teve como objetivo o emprego de HDL derivados de Mg/Fe na remoção do agroquímico 3-(3,4- Diclorofenil)-1,1- imetilureia (DCMU) em meio aquoso. As condições de temperatura e agitação foram constates, sendo que a temperatura se manteve à 60 °C, também foram realizados ensaios contendo agente oxidante (H₂O₂). O HDL na presença de peróxido de hidrogênio exibiu uma acentuada eficiência na eliminação do DCMU em solução, superior a 90% de remoção, acompanhada pelo método de espectroscopia eletrônica molecular na região do UV-vis. Os resultados demonstram potencial para a utilização de HDL na remoção de agroquímicos em solução aquosa.

Palavras Chaves: Água potável. Agroquímicos. Adsorção. Argila aniônicas.

Introdução

Uma das grandes preocupações da humanidade está voltada ao meio ambiente e sua conservação. As taxas de crescimento da produção agrícola não somente no Brasil, mas no contexto mundial vêm causando certa inquietude com relação à segurança do meio ambiente, com a contaminação dos solos por meio de sorção, degradação, escoamento superficial e lixiviação entre outros fenômenos que possam provocar à contaminação da água potável (GRÜTZMACHER et al., 2008).

O cultivo do solo encontra-se dentre as atividades humanas mais antigas e essenciais. No entanto, o mercado interno e externo da agricultura está cada vez mais competitivo, principalmente hoje, em um mundo globalizado e de mercados cada vez mais exigentes em termos de qualidade de produtos (KULAY et al., 2017). Nas décadas de 1960 e 1970, o consumo de agrotóxicos no Brasil aumentou cerca

de 280%, e atualmente o Brasil é o maior consumidor mundial (BALTASAR et al., 2015).

Entre os agrotóxicos mais utilizados no território brasileiro destaca-se o herbicida (3-(3,4- diclorofenil)-1,1- dimetilureia), também conhecido pela sigla DCMU, e nome comercial DIURON® usado em lavouras de cana-de- açúcar e soja. O DCMU é um herbicida do grupo das ureias substituídas, não ionizável, é relativamente persistente em solos, tendo meia-vida de dissipação de 90 a 180 dias, sendo que a principal forma de dissipação da molécula é a degradação microbiológica. Sua utilidade é principalmente no controle de plantas invasoras (WONG et al., 2015).

Diante do amplo emprego de agroquímicos, estudos relacionados aos tratamentos de solos e de águas contaminadas pela presença de pesticidas recebem grande atenção. Diversas metodologias são empregadas para o tratamento de águas contaminadas por praguicidas químicos, como por exemplo, biorremediação, utilização de filtros de carvão ativado, filtros de membrana, fotocatalise, entre outros (BENICIO et al., 2015).

Neste contexto, hidróxidos duplos lamelares (HDL) aparecem como uma alternativa viável na remoção de agroquímicos em água (VIEIRA, 2009). Os HDL são compostos do tipo hidrotalcita com poros e estruturas bidimensionais organizadas e flexíveis, na qual uma variedade de ânions pode ser intercalada entre as lamelas através de interações eletrostáticas. Os HDL também podem ser obtidos por rotas simples, com baixo custo, exibindo alta biocompatibilidade, pequena toxicidade e grande estabilidade química (KHAN et al., 2009) (ZHANG et al., 2014).

Devido a utilização de agroquímicos de forma indiscriminada, estudos relacionados à degradação têm recebido grande atenção. Este trabalho tem como objetivo estudar e criar mecanismos de degradação e remoção do DCMU, utilizando como adsorvente hidróxidos duplos lamelares a base de magnésio e ferro.

Material e Métodos

A síntese do hidróxido duplo lamelar (HDL) Mg/Fe ocorreu de forma análoga à descrita na literatura (KHAN e colab., 2009) através do método de co-precipitação. As cinéticas de remoção do agroquímico foram realizadas a partir de uma solução aquosa de DCMU 40 mg L⁻¹ na presença de 10 mg de HDL Mg/Fe (3:1), peróxido de hidrogênio 35% v/v (ausência e 1 mL), agitação constante e 60 °C. As cinéticas

foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica molecular na região do UV-vis a partir da evolução de absorbância máxima do DCMU em 250 nm.

Os reagentes foram utilizados sem prévia purificação e todas as análises e caracterizações foram realizadas no laboratório de Análise Instrumental no CCET.

Resultados e Discussão

Os estudos iniciais para a remoção do DCMU foram realizados com HDL Mg/Fe calcinado e não calcinado, sendo constatado os resultados mais efetivos na eliminação, próximo a 43%, ao utilizar HDL calcinado, e inferior a 15% para HDL não calcinado (Tabela 1). As condições de temperatura do sistema foram avaliadas, visando os melhores resultados. Temperaturas abaixo de 60 °C mostraram uma remoção desconsiderável, para os dois HDL utilizados, notou-se que com o aumento da energia do sistema, variando a temperatura, ocasionou em uma maior probabilidade de interação do agroquímico com a superfície do hidróxido duplo lamelar.

TABELA 1. Cinética de remoção do DCMU utilizando HDL a base de Mg/Fe com temperatura à 60 °C e agitação constante.

Tempo (minuto)	Absorbância (HDL Calcinado)	% de Remoção	Absorbância (HDL não Calcinado)	% de Remoção
30	2,73	8,1	2,84	4,3
60	2,59	12,8	2,79	6,0
90	2,27	23,6	2,77	6,7
120	2,11	28,9	2,71	8,8
150	2,04	31,4	2,66	10,4
180	1,71	42,5	2,58	13,0
24 h	1,68	43,4	2,54	14,5

A remoção mais efetiva do DCMU ao se utilizar HDL calcinado, deve-se ao fato que o processo de calcinação remove contra-íons e moléculas de água presentes nas estruturas do HDL, formando uma mistura de óxidos desfazendo a estrutura lamelar, e estes óxidos voltam à sua estrutura de origem (estrutura lamelar) ao entrarem em contato com a solução de DCMU, podendo promover uma maior adsorção mais pronunciada do agroquímico pois este processo aumenta a superfície de contato do HDL.

Visando aumentar a capacidade de eliminação do DCMU em solução utilizando os HDL calcinado e não calcinado, o emprego de peróxido de hidrogênio 35% v/v nas cinéticas foi avaliado. A partir de ensaios realizados com a adição do agente oxidante, pôde-se notar uma maior porcentagem de remoção do agroquímico como mostra os resultados (Tabela 2).

TABELA 2. Cinética de remoção do DCMU utilizando HDL a base de Mg/Fe calcinado e não calcinado na presença de peróxido de hidrogênio com temperatura à 60 °C e agitação constante.

TEMPO (minutos)	Absorbância (HDL Calcinado)	% de Remoção	Absorbância (HDL não Calcinado)	% de Remoção
30	2,01	32,3	2,69	6,7
60	1,78	40,0	2,54	14,4
90	1,33	54,1	2,21	25,5
120	0,99	66,7	1,64	44,7
150	0,54	81,8	1,19	59,9
180	0,29	90,2	0,86	71,0
24 horas	0,14	95,1	0,42	85,7

A diferença dos resultados entre o sistema contendo peróxido de hidrogênio e sem adição do mesmo (que chega a 52% para o HDL calcinado e para o não calcinado aproximadamente 70%) pode ser explicado pelo fato que o DCMU possui um caráter apolar, dificultando sua interação com o hidróxido duplo lamelar, sendo assim a porcentagem de remoção é inferior do que no sistema contendo peróxido.

A presença de um agente oxidante no meio teve como objetivo a degradação da estrutura do agroquímico, ocasionando na formação de íons. Esses íons por sua vez aumentam a interação eletrostática do sistema, favorecendo uma maior remoção do DCMU do meio chegando a 95% para calcinado e 85% para o não calcinado.

Os hidróxidos duplos lamelares possuem efetividade na remoção de agrotóxicos como DCMU, atuando como um adsorvente, mesmo sendo submetidos a agroquímicos que apresentam um caráter apolar, que combinados a processos oxidativos esse potencial pode ser otimizado de forma significativa.

Considerações Finais

Comprovou-se pelos estudos que a interação entre os hidróxidos duplos lamelares e compostos apolares foi de forma possível, obtendo uma porcentagem

de remoção de 95,12% do agrotóxico do meio aquoso. Notando-se diferença significativa nos resultados, pela influência da calcinação e presença de oxidantes no meio. Espera-se por meio deste estudo inicial aumentar os meios sustentáveis e eficientes para proteção e descontaminação do meio ambiente e recursos naturais.

Agradecimentos

Os agradecimentos deste trabalho são dirigidos à Universidade Estadual de Goiás e PROBIP/UEG.

Referências

BALTASAR, M.; SOUZA, M.; JUNIOR V. M.; COMIN, J. J.; LOVATO, P. E. AGROECOLOGIA NO BRASIL – 1970 a 2015. **Agroecologia** v. 10, n. 2, p. 63–75, 2015.

BENICIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULLIO, D.; DOS SANTOS, R. M. M. Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINNETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R. PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008.

KHAN, A.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T.G.; WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial Engineering Chemical Research**, 2009, 48, 10196-10205

KULAY, L.; GRIPP, V. S.; NOGUEIRA, A. R.; SILVA, G. A. Verifying the effectiveness of environmental performance improvement actions in the chain of production of an agrochemical produced in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 4, p. 644–655, 2017.

VIEIRA, A. D. C. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. **Ouro Preto, MG - Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Programa de pós-graduação em engenharia ambiental , Universidade Federal de Ouro Preto.**, 2009.

WONG, A.; FOGUEL, M. V.; KHAN S.; OLIVEIRA, F. D. M.; TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. Development of an Electrochemical Sensor Modified With Mwcnt-CooH and Mip for Detection of Diuron. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122–130, 2015.

ZHANG, M.; YAO, O. GUAN, W.; LU, C.; LIN, J. Layered Double Hydroxide-Supported Carbon Dots as an Efficient Heterogeneous Fenton-Like Catalyst for Generation of Hydroxyl Radicals. **J. Phys. Chem**, v. 118, p. 10441-10447, 2014.