



UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI  
E DAS MISSÕES - CAMPUS DE ERECHIM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO INSETICIDA IMIDACLOPRID MEDIANTE  
REAÇÕES FENTON HETEROGÊNEO PROMOVIDAS COM ÁCIDOS  
CARBOXÍLICOS E FENTON HOMOGÊNEO

DISCENTE: LISANDRA EDA FUSINATO ZIN CIAPPARINI

ORIENTADORES: ROGÉRIO MARCOS DALLAGO. MARCO DI LUCCIO.

DATA DE DEFESA: 08/09/2010

A obtenção de alimentos saudáveis e de boa qualidade é uma exigência crescente do setor agrícola mundial. Para isso se faz o emprego cada vez maior de defensivos agrícolas, os quais muitas vezes empregados indiscriminadamente, conduzindo a uma série de problemas ambientais, vinculados à contaminação de solos e, principalmente, de recursos hídricos. Esta contaminação muitas vezes ocorre durante a etapa de lavagem a que são submetidas às embalagens, visando sua inertização, e os próprios tanques de pulverização, quando seu emprego seqüencial com produtos incompatíveis para determinadas plantações. Muitos produtores fazem esta lavagem no próprio recurso hídrico onde fazem a captação de água. Neste contexto, observa-se uma demanda por metodologias rápidas e eficientes, como o emprego de processos oxidativos avançados (POAs), que aliadas as já existentes (como a tríplex lavagem), venham a auxiliar o produtor agrícola no tratamento (degradação dos defensivos e inertização de embalagens) e disposição final dos resíduos gerados neste tipo de atividade. Neste sentido, o objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de um Kit destinado a inertização de embalagens de defensivo agrícolas. Durante o estudo foram avaliados (mediante planejamento experimental) diferentes parâmetros que poderiam interferir no processo de degradação oxidativa da imidacloprid, tais como: concentração de  $H_2O_2$  e concentração de Ferro. Como fonte de ferro foram avaliados diferentes precursores heterogêneos (limonita e lã de aço) e homogêneo (Sulfato Ferroso). Para os sistemas heterogêneos também se avaliou o efeito promotor de diferentes ácidos carboxílicos. Independente do sistema, todos os ensaios foram conduzidos em batelada a temperatura ambiente e agitação constante. Os ensaios com limonita natural e reduzida em fluxo de  $H_2$  a 200 e 300 °C (foram conduzidos empregando 100 mL da solução de imidacloprid (250 mg  $L^{-1}$ ) a  $pH = 3$ , 75 mg de limonita, 0,3 mL de  $H_2O_2$  30% e 0,35 mL de  $HCOOH/H_3CCOOH$ ). Após 60 minutos reacionais, as amostras de limonita natural e ativadas a 200 e 300 °C, apresentaram remoções de imidacloprid de 10, 50 e 60%, respectivamente. Quando do emprego do promotor ácido ( $H_3CCOOH$ ) a remoção observada para a amostra ativada a 300 °C foi de 80%. Em termos cinéticos, a amostra ativada a 300°C apresentou uma taxa de reação aproximadamente seis (6) vezes superior à observada para o ensaio conduzido com limonita natural. Quando foi empregado o promotor ácido ( $H_3CCOOH$ ), este aumento foi de aproximadamente dezoito (18) vezes. Os ensaios de degradação oxidativa utilizando como precursor de ferro a lã de aço e o sulfato ferroso foram realizadas através de um planejamento experimental 2<sup>2</sup> completo com



UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI  
E DAS MISSÕES - CAMPUS DE ERECHIM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

ERECHIM

triplicata do ponto central. Para o sistema heterogêneo, as variáveis estudadas foram concentração de  $H_2O_2$  ( $60 - 800 \text{ mg L}^{-1}$ ) e massa de lã de aço ( $50 - 250 \text{ mg}$ ). A análise estatística demonstrou um efeito positivo para ambas variáveis estudadas. O ensaio conduzido empregando o ácido fórmico como promotor apresentou uma cinética de remoção ( $1,4 \text{ min}^{-1}$ ) aproximadamente 75% superior a obtida para o ensaio conduzido sem o ácido fórmico ( $\cong 0,9 \text{ min}^{-1}$ ). Sendo que este efeito aumenta proporcionalmente com a concentração do ácido carboxílico empregado como promotor. Para o sistema homogêneo, as variáveis estudadas foram a  $[H_2O_2]$  ( $20 - 1080 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a  $[Fe^{2+}]$  ( $20 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ ). A análise estatística, além de demonstrar efeitos positivo para a  $[Fe^{2+}]$  e negativos  $[H_2O_2]$ , permitiu a construção de um modelo empírica. Observa-se uma região ótima, com mais de 93 % de remoção para uma  $[H_2O_2] = 60 \text{ mg L}^{-1}$  e uma  $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ . Após a tríplice lavagem da embalagem, constatou-se, através da lavagem com álcool, que a mesma não foi eficiente. Para os ensaios de inertização empregou-se 0,8 g de imidacloprid diluída em 750 mL de água e 7,0 mL de  $H_2O_2$  a 30%. Para o sistema Homogêneo, fez-se a adição de 2,5 g de sulfato ferroso. Neste sistema, uma remoção de 100% da imidacloprid foi obtida com 5 minutos reacionais, sendo que a mesma apresentou uma remoção do conteúdo orgânico (COT)  $> 95\%$ .

Palavras-chave: Defensivos agrícolas. Ácidos carboxílicos.