

Aplicação de Processos Avançados de Oxidação na degradação da acetona com avaliação da fitotoxicidade

RESUMO

Amanda Coelho de Miranda
amanda_acm@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil.

Rubia Matos de Lima
rubiamatossilima@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil.

Marcus Vinicius de Liz
marcusliz.utfpr@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil.

OBJETIVO: Avaliar a fitotoxicidade da acetona antes e após degradações por Processos Avançados de Oxidação. **MÉTODOS:** Os Processos Avançados de Oxidação podem atuar na degradação de diversos contaminantes através da ação do radical hidroxila, com destaque para os processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton. O processo UV/H₂O₂ baseia-se na dissociação de uma molécula de H₂O₂ em dois radicais hidroxilas, por radiação UVC, enquanto no processo foto-Fenton, ocorre a adição de Fe²⁺ que atua como catalisador na formação do radical hidroxila. Uma forma recente de avaliar a eficácia desses processos é através de testes ecotoxicológicos de seus subprodutos. Muitos micropoluentes possuem baixa polaridade e, por isso, devem ser solubilizados em solventes orgânicos antes de realizar os processos. Por este motivo, encontrar um solvente com baixa ou inexistente toxicidade é um estudo importante, pois é imprescindível que não existam influências externas nos resultados das degradações dos micropoluentes, para que se possa afirmar, com convicção, que o resultado encontrado deve-se apenas as características do composto analisado. Sabendo-se disso, esse projeto teve por finalidade avaliar a fitotoxicidade da Acetona, solvente comumente utilizado com a finalidade de solubilizar micropoluentes. Após realizar todos os experimentos, os resultados dos testes fitotoxicológicos foram tratados estatisticamente. **RESULTADOS:** Foi comprovada a fitotoxicidade da Acetona após degradação por processos foto-Fenton pela análise de crescimento das sementes e dos dados estatísticos. Para os demais processos, observou-se discordância entre os resultados, indicando uma baixa toxicidade do solvente após degradação para estes processos. **CONCLUSÕES:** Após análise dos resultados, foi possível observar a toxicidade deste solvente após degradação por Processos Avançados de Oxidação. Sendo assim, pode ser que tenha ocorrido a formação de sub-produtos de reação tóxicos para o organismo analisado. Seria correto continuar essas análises a fim de encontrar o solvente ideal para solubilização de micropoluentes de baixa solubilidade em água.

PALAVRAS-CHAVE: Acetona. Degradação. Fitotoxicidade.

INTRODUÇÃO

Vários micropoluentes provenientes de agrotóxicos e medicamentos muitas vezes contaminam o meio ambiente, e quando em contato com a água, estes ainda não podem ser degradados por meio dos processos convencionais de tratamento. Por esse motivo, desenvolver métodos efetivos de tratamento, visando uma mineralização completa e formação de subprodutos com baixa (ou até inexistente) toxicidade, tem sido uma tarefa muito importante para o estudo da química ambiental, bem como para a saúde humana e de outros organismos vivos.

Os Processos Avançados de Oxidação, do inglês *Advanced Oxidation Processes*—AOPs, tem ganhado um destaque importante no estudo de degradação de micropoluentes. Os AOPs baseiam-se na geração de radicais hidroxila, um forte oxidante ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) que, em geral, conduz uma alta mineralização dos envolvidos, com constantes de velocidade de mineralização de ordem de 10^6 a $10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (MALATO, 2009). Os AOPs tem a vantagem de formar subprodutos de reação com menor toxicidade do que as encontradas no produto inicial, além de serem eficientes para mineralização de micropoluentes. Nesse estudo, o enfoque será em dois desses métodos: O UV-C/ H_2O_2 e o foto-Fenton.

O processo UV-C/ H_2O_2 baseia-se na dissociação de uma molécula de H_2O_2 em dois radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) por radiação UV-C direta (LIMA, 2015). Já o processo foto-Fenton baseia-se na dissociação de uma molécula de H_2O_2 catalisada por íon ferroso (Fe^{2+}), levando à formação do íon férrico (Fe^{3+}). A presença de radiação promove a redução dos íons férricos, ocorrendo a formação de mais um radical hidroxila, o que conseqüentemente aumenta a velocidade de degradação dos contaminantes.

Para realizar esses estudos, é necessário, primeiramente, solubilizar os micropoluentes em solventes orgânicos, já que estes possuem baixa solubilidade em água. Porém, sabe-se que quando submetidos à AOPs, esses solventes formam subprodutos que podem influenciar nos futuros testes de toxicidade (UTZIG, 2016). Sendo assim, não é possível afirmar com convicção se a toxicidade do teste deve-se à formação de subprodutos provenientes do micropoluente ou do meio em que ele foi solubilizado. O presente estudo teve como objetivo apresentar os resultados obtidos pela degradação da acetona por fotólise, UVC/ H_2O_2 e foto-Fenton, avaliado através de testes ecotoxicológicos e posterior análise por testes estatísticos, a fim de afirmar se este é ou não um solvente indicado para estes tipos de experimentos.

METODOLOGIA

Reagentes e soluções

Foi utilizada acetona grau HPLC (J. T. Baker) para o preparo das soluções de trabalho e a concentração foi baseada em estudos anteriores do mesmo grupo de pesquisa (UTZIG, 2016). Para cada experimento, foram preparados 250

mL de solução de acetona 0,2% em água de osmose. A concentração de H₂O₂ (Peróxidos do Brasil) também foi baseada no trabalho de Utzig (2016), estabelecida em 12 mg L⁻¹ (ppm). Esta concentração foi obtida a partir de uma solução estoque de concentração de 30.000 ppm. A concentração de Fe²⁺ utilizada foi baseada no trabalho de Affam (2012), estabelecida em 2 mg L⁻¹ a partir de uma solução estoque de sulfato ferroso (ISOFAR) de 1.000 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

Para que a reação radicalar deixasse de ocorrer, o H₂O₂ foi abatido com solução de catalase bovina 1% (Sigma Aldrich). Para o processo foto-Fenton, antes da adição da catalase houve correção do pH para a neutralidade usando-se soluções 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e NaOH.

Montagem do Experimento

Utilizou-se um reator de vidro de 300 mL, contendo uma barra magnética, o qual foi centralizado acima de um agitador magnético e, em seguida, ligado o sistema de refrigeração com água da torneira. A lâmpada e o bulbo foram fixados com auxílio de uma garra e posicionados a 10 cm acima da superfície da solução. Os experimentos tiveram duração de 180 min (3 horas).

Teste Fitotóxicológico

A fitotoxicidade aguda foi avaliada através de ensaios com sementes de *Lactuca sativa* (alface, variedade Isla Pack lote 36444-S2 com 87% de germinação e 99,5% de pureza).

O teste consistiu na utilização de placas de Petri, nas quais foram adicionadas um papel filtro, seguido de 4 mL da solução a ser testada. Em seguida, adicionou-se 15 sementes de alface sob o papel de filtro. As placas foram armazenadas em uma estufa sem foto-período (Encubadora BOD Solab) durante 5 dias (120 horas), em temperatura de 20°C ± 2°C. Os controles negativos foram realizados com água de osmose. Já os controles positivos foram feitos com glifosato (herbicida sistêmico não seletivo) com concentração 6%. Para cada amostra realizou-se o teste em triplicata.

Após o período de incubação, verificou-se a quantidade de sementes que germinaram e mediu-se o comprimento de radícula de cada uma.

Com esses resultados, foi possível calcular índices de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR) das sementes através das equações 2 e 3, respectivamente (UTZIG, 2016):

$$IG = \frac{MCR / MG}{MCC / MC} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

MCR: a média do comprimento das raízes da amostra

MG: a média de sementes germinadas da amostra

MCC: a média do comprimento das raízes do controle

MC: a média de sementes germinadas do controle.

$$ICR = \frac{\text{Média do comprimento das raízes da amostra}}{\text{Média do comprimento das raízes do controle}} \quad (3)$$

Os resultados de ICR mostraram se as condições em que as sementes estavam eram ou não favoráveis para o seu crescimento. Esses resultados foram avaliados da seguinte maneira: efeito de inibição: $0 < ICR < 0$; efeito não significativo: $0,8 \leq ICR \leq 1,2$ e efeito significativo de estimulação do crescimento da raiz: $ICR > 1,2$. [3,4]

Testes Estatísticos

Os resultados foram analisados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA). Utilizou-se o teste de Tukey a fim de encontrar diferenças significativas entre os dados das amostras ($p < 0,05$) [3] e teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, com o auxílio do *software* livre Statistica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos testes fitotoxicológicos estão listados na tabela a seguir.

Tabela 1 – Resultados da análise de fitotoxicidade com *Lactuca sativa* para amostras de acetona submetida a diferentes AOPs

Amostra	Média	CV	ICR	IG	Efeito
Acetona 0,2%	2,7	23,4	0,9	97	NS
Acetona 0,2% Fotólise 180 min	2,4	20,4	0,8	102	NS
Acetona 0,2% UV/H ₂ O ₂	2,3	22,1	0,9	94	NS
Acetona 0,2% foto- Fenton	2,1	20,1	0,7	102	Inibição

Fonte: A autoria própria (2017).

Os valores para média de crescimento de radícula foram obtidos em centímetros (cm). Os efeitos de toxicidade foram classificados em NS (efeito não significativo) e efeito de inibição.

Os resultados dos testes de normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov comprovaram que não existe diferença significativa entre as amostras de controle negativo, assim como inexistência de diferença significativa entre as amostras de acetona 0,2% antes de receber qualquer tipo de tratamento. Ao comparar os resultados entre os controles e as amostras não tratadas pelo teste Tukey, observou-se também que não existe efeito significativo entre elas (com $p > 0,05$), concordando com o ICR encontrado, o que prova a inexistência de efeito de inibição ou estimulação de crescimento das sementes.

Para as amostras submetidas à fotólise, a ANOVA mostrou que houve diferença significativa quando comparada ao controle negativo e a amostra tratada, com um $p=0,000127$, o que discorda com o ICR calculado. A ANOVA mostrou que existe diferença significativa entre o controle e a amostra de acetona 0,2% após tratamento por UV/H₂O₂, com $p=0,025394$, o que sugere um

pequeno efeito de inibição do solvente após tratamento, discordando do IC encontrado. Para o processo foto-Fenton obteve-se um $p=0,000113$, mostrando que existe diferença significativa entre a amostra, o controle negativo, e a acetona 0,2%, o que concorda com o ICR encontrado, comprovando o efeito de inibição do solvente.

CONCLUSÃO

A análise dos resultados nos permite inferir que a acetona possui efeito inibitório comprovado apenas para o processo foto-Fenton, sendo que nos demais processos observou-se discordância entre os resultados encontrados. Tal efeito pode gerar resultados questionáveis quanto ao real efeito fitotoxicológico do composto degradado quando solubilizado no solvente estudado.

Sabendo disso, o ideal será analisar o comportamento de outros solventes sob as mesmas condições estabelecidas nesse projeto, a fim de encontrar um solvente que apresente menores diferenças estatísticas entre os resultados para realização de tais experimentos. Procurar solventes com propriedades químicas diferentes das encontradas no solvente analisado talvez seja um bom começo para obter o solvente desejado.

Application of Advanced Oxidation Processes in the degradation of Acetone with evaluation of phytotoxicity

ABSTRACT

PURPOSE: To evaluate a phytotoxicity of Acetone before and by degradation by Advanced Oxidation Processes. **METHODS:** Advanced Oxidation Processes can act in the degradation of several contaminants through the action of the hydroxyl radical, with emphasis on UV / H₂O₂ and photo-Fenton processes. The UV / H₂O₂ process is based on the dissolution of a H₂O₂ molecule in two hydroxyl radicals by UVC radiation, while in the foto-Fenton process, an addition of Fe²⁺ acts as a catalyst in the formation of the hydroxyl radical. A recent form of evaluation and efficacy of processes through ecotoxicological tests of its by-products. Many micropollutants are of low polarity, so they must be solubilized in organic solvents before carrying out the processes. For this reason, find a solvent with low or nonexistent toxic and an important study, because it is imperative that there are no external nouns, our results of the divisions of micropollutants, so that it can be affirmed, with conviction, that the result found is due only Characteristics of the compound analyzed. Knowing this, this project aimed to evaluate the phytotoxicity of Acetone, solvent commonly used for the purpose of solubilizing micropollutants. After all experiments were carried out, the results of the phytotoxicological tests were treated statistically. **RESULTS:** Acetone phytotoxicity was verified after foto-Fenton degradation by seed growth analysis and statistical data. For further procedures, note the mismatch between the results, indicating a low solvent toxicity after degradation for these processes. **CONCLUSIONS:** After analyzing the results, it was possible to observe the solvent toxicity after degradation by Advanced Oxidation Processes. Thus, there may have been a formation of toxic reaction byproducts for the organism analyzed. It would be correct to continue the analyzes in order to find the ideal solvent for solubilization of micropollutants of low solubility in water.

KEYWORDS: Acetone. Degradation. Phytotoxicity.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação Araucária pelo apoio financeiro, à instituição UTFPR pela estrutura e por ter possibilitado o desenvolvimento desse trabalho, e ao SICITE pela oportunidade de apresentar os nossos resultados.

REFERÊNCIAS

MALATO, S.; IBÁÑEZ, P. F.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today.** p. 1-59, 2009.

LIMA, R. M. **Estudo da degradação de compostos organofosforados por processos Fenton e foto-Fenton.** 12 de fevereiro de 2015. p. 70. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

UTZIG, L. M. **Avaliação da fitotoxicidade, ecotoxicidade e genotoxicidade de clorpirifós após tratamento por radiação UVC e processo UV/H₂O₂.** p. 127. Dissertação (Mestrado)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

MIRANDA, C. A. et. al. Aplicação de Processos Avançados de Oxidação na degradação da acetona com avaliação da fitotoxicidade. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Amanda Coelho de Miranda
Rua Olando Ceccon 991, Colombo, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

