

Avaliação de membranas poliméricas combinadas para remoção de herbicidas em meio aquoso

Introdução

A contaminação de água pelos chamados agroquímicos consiste em um problema mundial. Frequentemente resíduos de herbicidas, inseticidas e fertilizantes tem sido detectado em níveis muitas vezes superiores aos considerados seguros (HALLBERG, 1988; WU et al., 1980). Acredita-se que cerca de 20% do total dos agrotóxicos aplicados como tratamento profilático em plantas, podem ser lixiviados e alcançar as águas superficiais, muitas vezes destinadas ao consumo humano (BARRIUSO et al., 1996). A este aspecto soma-se o fato de que a maioria desses contaminantes é suspeita de terem ação acumulativa e muitas vezes cancerígena, sendo regulamentado apenas alguns miligramas por litro como aceitos pela maioria das agências de proteção ambiental (ESTADOS UNIDOS. Environmental..., 1976; BRASIL. Conselho..., 1986; DIRECTIVA..., 1980).

Análises conduzidas por RITTER et al. (1994), identificaram que a atrazina e a simazina, herbicidas de amplo espectro e altamente empregados em diversas culturas perenes como abacaxi, milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, banana e chá (RODRIGUES e ALMEIDA, 1995), constituem nos resíduos de maior ocorrência em efluentes nos Estados Unidos. No Brasil, que poucos estudos têm a este respeito, os graus de contaminações por herbicidas em águas superficiais já são considerados preocupantes (BORTOLUZZI et al., 2006).

A remoção desses agroquímicos do meio aquoso não consiste em tarefa fácil. Sistemas convencionais de filtração por poros não são eficientes na retenção de contaminantes químicos ou de pequenas moléculas e demais sistemas, como osmose reversa, podem ser inviável economicamente em processos de purificação em larga escala. Assim, uma possibilidade é a combinação da permeação convencional em meio poroso com processos de adsorção superficial ou interação bioquímica. Esta combinação pode ser conseguida fazendo uso de um meio permeável no qual agentes ativos, como microorganismos, biopolímeros ou biofilmes naturais, que promovam interações em nível molecular, possam ser imobilizados (WEBER-SHIRK e DICK, 1997; BAI e TIEN, 2000).

Diversos procedimentos de imobilização de biomoléculas têm sido empregados para fins diversos e entre esses, a ligação iônica entre moléculas orgânicas em solução e um suporte inorgânico tem sido o processo mais simples e comumente empregado, principalmente na montagem de reatores de catálise química (WEETALL, 1993). Por esse processo estruturas multicamadas com funcionalidades diversas podem ser formadas. O mecanismo de deposição

é regido pela atração eletrostática entre cargas opostas presentes nas moléculas e no suporte (PATERNO et al., 2001). Quando depositado sobre um meio permeável, como um filtro, o sistema é normalmente designado como membrana suportada, que tem sido aplicada em diversos campos tecnológicos como em processos farmacêuticos, em alimentos, em catálise e na purificação de águas residuárias (SACKMANN, 1996; DEISINGH e THOMPSON, 2004).

Membranas vítreas porosas têm sido avaliadas com um material adequado para

o ancoramento de compostos orgânicos com certa vantagem sobre outros materiais como cerâmicas convencionais e metais (ASSIS e CLARO, 1999). Quando submetidas a tratamentos químicos superficiais suas características de hidrofobicidade são facilmente elevadas tornando a superfície apropriada à imobilização orgânica. Assim, nesta circular técnica, apresentamos os resultados do uso de filtros vítreos porosos, os quais foram quimicamente tratados e depositados os polissacarídeos carboximetilcelulose (CMC) e quitosana (QUI), compostos orgânicos estes que comprovadamente apresentam capacidade de interação e complexação com metais pesados, agrotóxicos e demais impurezas presentes em meio líquido. Avaliamos a interação dessas superfícies com resíduos de atrazina em meio líquido, desenvolvendo um possível modelo químico que pode ser útil para futuras interpretações ou melhoria do processo.

Foto : Valentim Monzane



Autores

Odílio B.G.Assis,
Física, D.Sc., pesquisador,
Embrapa Instrumentação.
E-mail: odilio@cnpdia.embrapa.br

Douglas de Britto,
Química, D.Sc.,
pós-doutorando na
Embrapa Instrumentação.
E-mail: dougbritto@gmail.com

Preparação das membranas suportadas

As membranas empregadas consistem de peças vítreas porosas (discos nas dimensões de 3,5 x 0,3 cm), com diâmetro médio de poros da ordem de 12 μm , confeccionadas na Empresa Instrumentação segundo procedimento descrito em Assis, 2006. As membranas foram quimicamente tratadas segundo o método "piranha" (CLARCK, c2000), que consiste em uma série de lavagens seqüenciais em meio ácido e banhos em ultrassom. Este tratamento é efetivo no aumento das cargas superficiais de superfícies vítreas, elevando assim sua hidrofiliçidade e bioafinidade. Quitosana (QUI) e carboximetilcelulose (CMC) de média massa molhar foram adquiridas da Fluka Biochemika e empregadas sem tratamentos adicionais. As deposições foram realizadas pela imersão das membranas direta e alternadamente nas soluções dos polissacarídeos na concentração de 2 g/L, em pH 4, na sequencia vidro \rightarrow QUI \rightarrow CMC, conforme ilustrado na Figura 1. Nestas condições na QUI predominam cargas positivas e na CMC cargas negativas.

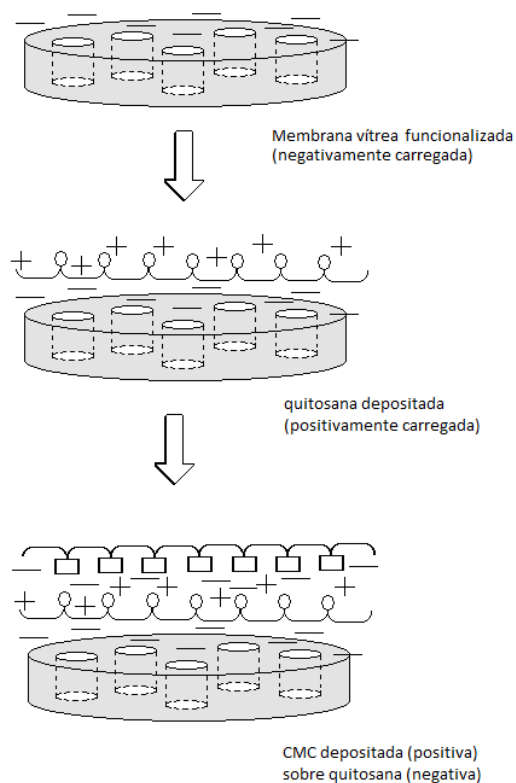


Figura 1. Esquema ilustrativo da sequencia de deposição dos polissacarídeos sobre membrana vítrea porosa.

Como os polissacarídeos aderem sobre a superfície, inclusive nas paredes de poros, as alterações na permeabilidade das membranas decorrente da deposição foram avaliadas em permeâmetro por queda de pressão (VASQUES et al., 1999). A medida da capacidade de filtragem foi conduzida em escala laboratorial por filtragem lenta em um sistema de coluna, em meio aquoso com presença de atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) - Monsanto. Solução estoque de atrazina foi preparada pela dissolução de 6,0 mg de pesticida em 1,0 L de água destilada. As concentrações avaliadas na filtração variaram de 0,25 a 6,0 mgL^{-1} , conseguidas por dissoluções subseqüentes em pH 5,3.

A concentração de herbicida em cada amostra foi estabelecida por densidade ótica empregando espectrômetro Shimadzu UV-1601PC. Alíquotas de 3,5 mL foram avaliadas antes e após a filtragem e as absorvâncias comparadas no comprimento de onda de 223 nm. Todas as medidas foram conduzidas em triplicata.

Imobilização dos polissacarídeos

Diversos modelos relativos a mecanismos de fixação de moléculas orgânicas sobre substrato sólido podem ser encontrados na literatura (WEETTAL, 1993; PATERNO et al., 2001), sendo o mais aceito na imobilização de polímeros lineares sobre superfícies planas, o regido por atração e repulsão eletrostática. Neste modelo, uma cadeia individual poderá ser atraída eletrostaticamente e fortemente ancorada em pelo menos um ponto sobre a superfície sólida. As demais porções da cadeia que possam vir a sofrer repulsão formarão laços e projeções em direção à solução. Esses prolongamentos ficam disponíveis para o entrelaçamento e futuras interações com demais cadeias em solução resultando na formação de uma deposição com estrutura em bloco ou multicamadas. Estudos microscópicos desse tipo de deposição para quitosana indicam uma topografia final do tipo dunas, com alta rugosidade superficial e espessura não superior a 20 nm para cada camada (ASSIS et al., 2002).

Medida de Permeabilidade

Na Figura 2 temos os perfis de permeação de água conforme medidos nas membranas, para as quais estão estabelecidas as relações velocidade do fluido pela diferença de pressão antes e após o ensaio de filtração, segundo modelo de Forchheimer normalizado com respeito a espessura, ou seja Pa/m, (INNOCENTINI et al., 2000). Este modelo estabelece que para um fluido incompressível a pressão decai através de um meio homogêneo segundo a relação:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (1)$$

sendo v_s a velocidade do fluido, L a espessura da membrana, μ a viscosidade e ρ a densidade do fluido respectivamente e k_1 e k_2 constantes relacionadas ao meio, designadas como componentes de permeabilidades Darciana e não-Darciana, descritas conforma as relações a seguir:

$$k_1 = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon^3 d_p}{1.75(1-\varepsilon)} \quad (3)$$

$$dp = \frac{1.5(1-\varepsilon)}{\varepsilon} d_o \quad (4)$$

Nas quais ε representa a porosidade, d_p o diâmetro médio das partículas do meio granular e do tamanho médio de poros. O significado físico de k_1 está relacionado à redução média da permeação, em porcentagens, para fluxo em baixas velocidades e K_2 a correspondente redução em altas velocidades. Em nosso acaso experimental, ambas porcentagens estão relacionadas

com a membrana controle (sem deposição), considerando que a menor alteração no tamanho de poros causa significativa redução na permeabilidade (HAMPTON et al., 1993; KAMPEL et al., 2008).

Assim, como esperado, observa-se na Figura 2, uma gradual redução na permeabilidade acompanhada por uma queda de pressão em consequência da presença dos polímeros imobilizados nos poros. Este aspecto é mais significativo nas medidas em alta velocidade, para as quais em torno de 42% do fluxo é reduzido em comparação com a membrana inicial em função da deposição da quitosana. Uma redução maior, da ordem de 60% é medida para a deposição conjunta quitosana/CMC indicando uma redução no diâmetro dos poros (entupimento) acarretando em perdas na permeabilidade e filtração mecânica. Embora estas reduções sejam esperadas, o objetivo não é manter o fluxo e sim elevar a atividade superficial, aumentando a eficiência na remoção do herbicida.

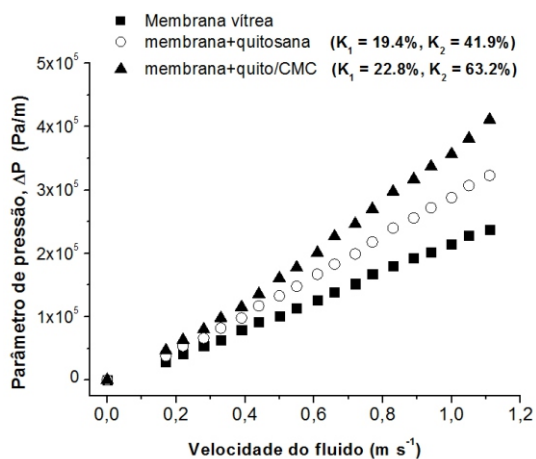


Figura 2. Variação de pressão P em função da velocidade de fluxo para as membranas nas condições avaliadas.

Ensaio de Filtração (Remoção da atrazina)

Nos ensaios de filtração realizados, o sistema conjugado (QUI + CMC) apresentou boa interação com o herbicida, para os quais mediu-se uma maior eficiência para as membranas cobertas apenas com quitosana, que apresentou boa interação, principalmente para pequenas concentrações de herbicida (até 1,0 mg/L). Nestas condições a adsorção de contaminante chegou a 50% da concentração inicial medida no afluente. A razão para a quitosana apresentar um melhor desempenho isolada que quando complexada com CMC, pode ser entendida pelo fato de que terminações insaturadas ou sítios ativos encontram-se disponíveis nas cadeias poliméricas, ao passo de que essa afinidade é reduzida quando ambos polissacarídeos estão ligados, reduzindo a disponibilidade em função de ligações de hidrogênio, entrelaçamento das cadeias e consequente configuração espacial (ASSIS e BRITTO, 2008).

Com o aumento da concentração de herbicida, como esperado, a eficiência tende a ser reduzida (Figura 3), porém não eliminada. De uma forma geral, a literatura relata que combinações poliméricas, PECs como chamadas, apresentam benefícios na remoção de íons e macromoléculas em solução (TSUCHIDA e ABE, 1982; NAVARRO et al., 2005) e aqui mostramos que uso em sistemas de bioremediação pode vir a ser uma potencial aplicação.

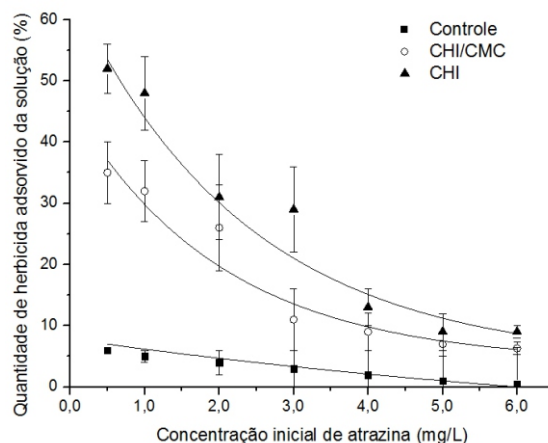


Figura 3. Fração (em porcentagem) da relação de herbicida removido nos testes de filtração com respeito à concentração inicial de contaminantes no efluente. Os dados têm por base medida de densidade óptica e filtração em coluna com uma única membrana.

O modelo de sorção, entre polímeros carregados e as moléculas de atrazina, pode ser desenhado em termos de ligações não específicas ao longo das cadeias poliméricas, similar ao apresentado para interações no sistema atrazina-ácido húmico (LARSON e WEBER, 1994). Três principais tipos de eventos podem ocorrer simultaneamente, a saber: a) interação eletrostática; b) ligações de hidrogênio e c) interações hidrofóbicas. Dependendo do pH, ou seja, da presença de H⁺ ou H⁻, os átomos Cl da molécula de atrazina são facilmente substituídos por terminações OH, resultando em hidroxiatrazina, que é a espécie degradada mais abundante do herbicida. Em baixos pH este derivado pode interagir com os grupos carboxílicos da CMC e com grupos amino protonados na quitosana. Já em meio alcalino, a deprotonação acontece nos grupos amino, gerando uma grande quantidade de carboxilatos desassociados favorecendo ligações de hidrogênio com a hidroxiatrazina. As interações hidrofóbicas neste sistema não têm papel fundamental em função das características polares dos polissacarídeos depositados, contudo a atrazina apresenta domínios hidrofóbicos que podem sim interagir com as porções menos polares dos compostos.

Parâmetros como pH, grau de desacetilação da quitosana, grau de carboxilação da CMC e o grau de complexação entre os polímeros podem ter papéis fundamentais no processo de interação. Quando a quitosana encontra-se em meio aquoso, repulsões intermoleculares em função das interações eletrostáticas entre grupos amino adjacentes conferem uma conformação estendida das cadeias, disponibilizando espacialmente os sítios ativos, facilitando as interações por ligações de hidrogênio. Com o aumento do pH a as cadeias assumem uma configuração enovelada restringindo o acesso aos sítios. O mesmo conceito aplica-se às cadeias de CMC, o que pode, com a imobilização de ambos os polímeros, ter influência decisiva não somente na remoção do contaminante mas na redução do diâmetro dos poros da membrana empregada como substrato. Com base nas considerações a Figura 4 apresenta de forma ilustrativa, possíveis interações entre os polissacarídeos imobilizados e a atrazina em meio líquido.

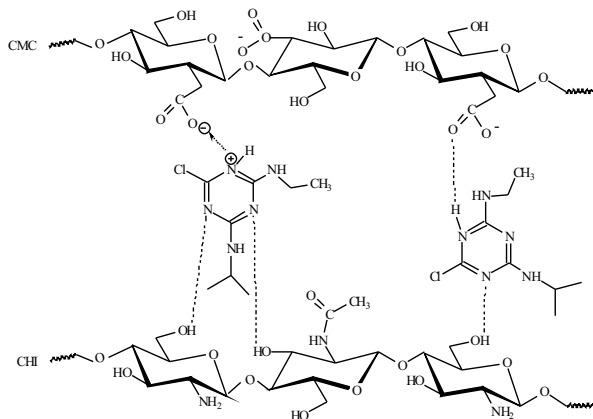


Figura 4. Ilustração das principais forças atuantes na interação entre QUI, CMC e moléculas de atrazina.

Referências:

ASSIS, O. B. G.; CLARO, L. C. Processing of Soda Lime Glass membranes by Filler Principle for The Enzyme Coupling Application. *Journal of Non Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 247, p. 237-240, 1999.

ASSIS, O. B. G.; BERNARDES-FILHO, R.; VIERA, D. C.; CAMPANA-FILHO, S. P. AFM Characterization of Chitosan Self-Assembled Films. *International Journal of Polymeric Materials*, New York, v. 51, n. 7, p. 633-638, 2002.

ASSIS, O. B. G. O Uso de Vidro Reciclado na Confecção de Membranas. *Cerâmica*, São Paulo, SP, v. 52, n. 321, p. 105-113, 2006.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Formed-in-Place Polyelectrolyte Complex Membranes for Atrazine Recovery From Aqueous Media. *Journal of Polymers and the Environment*, [S. l.], v. 16, p. 192-197, 2008.

BAI, R.; TIEN, C. Effect of Deposition in Deep-Bed Filtration: Determination and Search of Rate Parameters. *Journal of Colloids and Interface Science*, [S. l.], v. 231, n. 2, p. 299-311, 2000.

BARRIUSO, E.; CALVET, R.; SCHIAVON, M.; SOULAS, G. Les pesticides et les polluants organiques des sols: transformations et dissipation. *Étude et Gestion des Sols*, Ardon, v. 3, n. 4, p. 279-296, 1996.

BORTOLUZZI E, C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 30 jul. 1986. 92 p.

DEISINGH, A. K.; THOMPSON, M. Biosensors for the detection of bacteria. *Canadian journal of microbiology*, Ottawa, v. 50, p. 69-77, 2004.

Circular Técnica, 51

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
1a. edição
1a. impressão 2010: tiragem 300

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: João de Mendonça Naimé
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Camila Fernanda Borges
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges