

II-279 – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE DIURON POR POA (H_2O_2 /UV) EM REATOR TUBULAR COM ESCOAMENTO LAMINAR

Marília Vasconcellos Agnesini⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Aluna do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Maristela Silva Martínez

Bacharel em Química pela FFCLRP-USP. Mestre e Doutora em Ciências pelo IQ da USP-São Carlos. Docente no Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Reinaldo Pisani Junior

Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Endereço⁽¹⁾: Rua Doutor Fernando Costa, 487 – Cajuru – São Paulo. CEP: 14240-000 - Brasil - Tel: (16) 993037006 e-mail: marilia.agnesini@gmail.com

RESUMO

A cultura canavieira é um dos pilares da economia brasileira, o que acarreta no uso intenso do herbicida diuron, um dos agroquímicos mais utilizados no cultivo da cana-de-açúcar, que é pertencente ao grupo das fenilureias e persistente no meio ambiente. Em decorrência disso, o seu carreamento para os cursos de água é fonte difusa de poluição dos recursos hídricos. A portaria brasileira MS 2914/2011 incorporou o diuron entre os poluentes regulamentados, cuja concentração máxima permitida na água potável é de 90 µg/L. No entanto, de maneira geral, as estações de tratamento de água não são dotadas de operações ou processos unitários capazes de remover microcontaminantes com eficiência. O uso de novas técnicas de remoção vem sendo aplicadas, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA). Os POA se baseiam na produção do radical hidroxila, OH^\bullet , poderoso oxidante não seletivo que oxida compostos orgânicos. Neste trabalho, o processo oxidativo H_2O_2 /UV, em operação contínua e em regime permanente, foi utilizado para a degradação do herbicida diuron em água destilada com concentração de 10 mg/L. Foram realizados ensaios com diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (10, 20, 50 e 100 mg/L) e diferentes tempos de exposição à radiação UV (51, 63 e 86 s), através da variação da vazão volumétrica da corrente líquida afluyente. As concentrações de diuron foram analisadas por cromatografia a gás após extração em fase sólida. O objetivo do trabalho foi determinar a constante de velocidade para a reação de degradação do diuron, através da aplicação do modelo cinético proposto para reatores tubulares com escoamento laminar e dispersão axial. As constantes cinéticas (0,56 a 9,75 m^2/kJ) foram obtidas pelo método dos mínimos quadrados, aplicado aos graus de conversão experimentais (61,6 a 99,8%) e calculados (66,8 a 98,8%). A qualidade do ajuste foi avaliada pelos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e das raízes quadradas dos erros médios ao quadrado (RMSE). Concluiu-se a partir da análise dos resultados obtidos que o modelo representou satisfatoriamente o consumo de diuron no POA H_2O_2 /UV nas condições estudadas, uma vez que os R^2 estiveram no intervalo de 0,9559 a 0,9997 e as RMSE foram de 0,8 a 6,9 %. Assim, as constantes cinéticas obtidas para representar o consumo de diuron podem ser utilizadas para o dimensionamento de outros tipos de reatores, nas condições experimentais abordadas de dose de radiação (3590,3 a 6082, 6 J/m^2) e concentração de peróxido de hidrogênio (0 a 100 mg/L) sejam obedecidas.

PALAVRAS-CHAVE: Microcontaminante, herbicida, fotoreator, processo oxidativo, constante cinética.

INTRODUÇÃO

O diuron é um herbicida pertencente ao grupo químico das fenilureias bastante utilizado em diversas culturas no Brasil, dentre elas, as de cana-de-açúcar. Os agroquímicos são os principais poluentes decorrentes da atividade agrícola, que frequentemente são associados a efeitos adversos ao meio ambiente. Esse composto tem alta persistência e é adsorvido no solo, podendo contaminar solos agrícolas e o ambiente urbano, pois ao ser aplicado não se limita a um determinado local, disseminando-se por meio biológico e nos processos físicos e químicos, sendo assim encontrado na atmosfera, solo, águas subterrâneas e superficiais (MORAGAS, SCHNEIDER, 2003). Segundo Nitschke & Schüssler (1998), em municípios da Alemanha, o diuron representa 80% do total de herbicidas encontrados nos efluentes de estação de tratamento de água. Estudos realizados por Paschoalato et al. (2009) comprovaram a existência de diuron em água superficial, durante o monitoramento do Rio Pardo, na região de Ribeirão Preto, no ano de 2007, sendo o valor máximo encontrado de 408 µg/L de diuron. Na Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011 o diuron foi incluído na tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde com VMP de 90 µg/L. Com isso, o estudo de tecnologias para a degradação e/ou remoção desse composto é de grande relevância.

Atenção tem sido focada em técnicas que levam a completa destruição das moléculas orgânicas. As limitações das técnicas de oxidação química convencional podem ser superadas pelo desenvolvimento dos POA (Processos Oxidativos Avançados) que utilizam fortes agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2) na presença ou ausência de uma fonte de irradiação ultravioleta. O mecanismo de destruição das moléculas orgânicas pelos POA é baseado na formação de um poderoso e não seletivo oxidante, o radical hidroxila ($\bullet OH$), que com um potencial de oxidação de 2,80V, pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), ilustrado na equação 1.



Segundo estudo realizado por Santos (2013), sobre a remoção de diuron envolvendo POA H_2O_2 /UV, os processos com luz UV e peróxido de hidrogênio, isolados apresentaram baixa remoção de diuron, sendo mais eficiente o processo combinado, com porcentual de remoção acima de 90%, concluindo que o POA H_2O_2 /UV é um processo de manipulação simples, reagente de fácil obtenção e resultados satisfatórios em relação à degradação do composto.

Este trabalho tem como objetivo determinar a constante cinética da reação de degradação do microcontaminante orgânico diuron, presente em efluentes, através de processos oxidativos avançados, combinando peróxido de hidrogênio em exposição à luz ultravioleta (UV), para que outros reatores possam ser dimensionados. Estudos realizados sobre a cinética de degradação do herbicida diuron mostram que os microcontaminantes tendem uma reação de degradação de pseudo-primeira ordem (BRILLAS et al., 2014, ISHIKI et al., 2005; MOCOUNOVÁ et al., 2003; SHANKAR et al. 2007; OTURAN et al., 2010), ou seja, o radical hidroxila assume uma hipótese cinética de estado quase estacionário.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Procedimento Experimental

A água de estudo foi preparada a partir da mistura de água destilada com diuron para obter a concentração de 10 mg/L.

Os ensaios foram realizados em uma instalação piloto, composta por um reator cilíndrico de PVC (reservatório) de 14L, impelidor do tipo turbina Rushton, bomba peristáltica com vazão máxima de 64L/h, fotorreator anular com capacidade de 0,65L e radiômetro que mostra a intensidade de radiação UV online. O reator fotoquímico anular foi operado em fluxo contínuo. A fonte de radiação UV usada é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, 95 W, posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma cápsula de quartzo. Na Figura 1 é representada a instalação piloto de POA utilizada. Foram realizados cinco ensaios para cada vazão de estudo (34 L/h, 45 L/h e 64 L/h). Os ensaios variavam a concentração de peróxido de hidrogênio na entrada (0 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L). Foi feita a coleta de amostras na saída do reator UV, cujas concentrações de diuron foram obtidas por cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo após extração em fase sólida utilizando coluna C18, para o cálculo do grau de conversão (X).

O radiômetro do fotorreator (item 6 da figura 1) mediu a intensidade da radiação UV na parede do reator tubular, ou seja, no diâmetro externo da seção anular. Através do produto da intensidade de radiação (W/m^2) pelo tempo de exposição (s) calculou-se a dose média de radiação aplicada à solução, expressa em J/m^2 . Foi considerada a intensidade média para os cálculos, valor calculado para o diâmetro médio da seção do reator.

$$D_{UV} = I \cdot t \quad (2)$$

na qual D_{UV} é a dose média de radiação UV (J/m^2), I a intensidade da radiação aplicada (W/m^2) e t é o tempo de detenção hidráulica do reator (s).

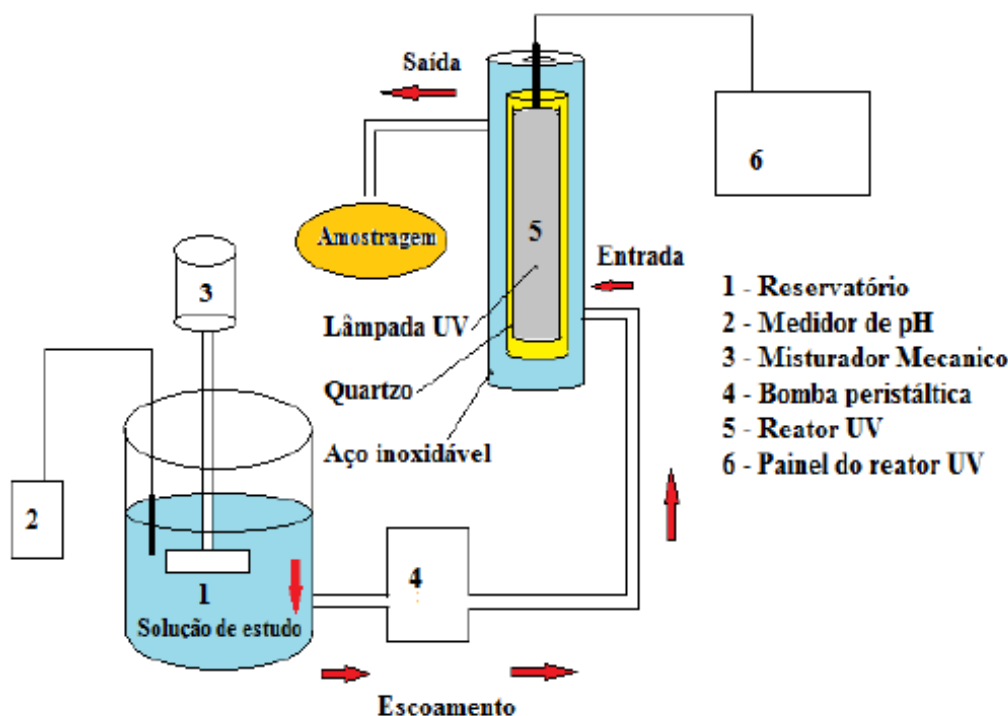


Figura 1: Instalação piloto de POA e fluxograma da solução de estudo no processo.
Fonte: SANTOS, 2013.

- Modelo cinético para degradação de diuron

Reatores não ideais são aqueles para os quais é necessário um tratamento matemático específico em função de peculiaridades da reação ou do reator. O modelo de distribuição do tempo de residência ou de detenção hidráulico é empregado para representar desvios em relação ao comportamento ideal. O tempo de detenção hidráulica (TDH) para cada vazão volumétrica foi obtido através de ensaios traçador com introdução de um sinal do tipo degrau (LEVENSPIEL, 1996). No reservatório (item 1 da figura 1) preparou-se uma solução com 8L de água destilada e 8g de NaCl. Foram coletadas amostras para análise de Cl^- , a cada 10s, com tempo total de 250s. A determinação das concentrações de (Cl^-) foi realizada por método titrimétrico com $Hg(NO_3)_2$. Uma vez que os tempos de coleta das amostras do traçador foram igualmente espaçados, as equações 3 e 4 foram utilizadas para determinar o TDH e a variância respectivamente.

$$t = \sum_{i=1}^n \frac{t_i \cdot \Delta C_i}{\Delta C_{máx}} \quad (3)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{t_i^2 \cdot \Delta C_i}{\Delta C_{máx}} - t^2 \quad (4)$$

sendo t_i o tempo de coleta do traçador (s) e C a concentração do Cl^- (mg/L).

A modelagem do reator tubular é dependente do tipo de escoamento existente no seu interior (laminar ou turbulento). Uma vez que o reator utilizado é formado por um espaço anular, utilizou-se o conceito de diâmetro hidráulico para cálculo do número de Reynolds e assim definir o regime de escoamento. O número de Reynolds para um reator de seção anular pode ser definido pela equação 5.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_H}{\mu} \quad (5)$$

na qual ρ é a massa específica do líquido (kg/m^3), μ é a viscosidade do líquido (kg/m.s), u é a velocidade média do líquido no reator (m/s) e d_H é o diâmetro hidráulico do reator (m). Para o cálculo do diâmetro hidráulico de um duto de seção anular, foi considerada a diferença entre o diâmetro externo e o diâmetro interno, segundo White (1999).

O modelo cinético para reator tubular com escoamento laminar deve envolver a dispersão axial das espécies químicas presentes (Levenspiel, 1996). Para tal, foi preciso definir e determinar o coeficiente de dispersão D (m^2/s), que associado à difusão das espécies químicas no processo, que foi obtido através da equação 6.

$$D = D_D + \frac{u^2 \cdot d_H^2}{192 \cdot D_D} \quad (6)$$

sendo que D_D é a difusividade molecular do diuron em água (m^2/s), u é a velocidade do líquido no reator (m/s) e d_H é o diâmetro hidráulico (m).

Na reação de degradação do diuron, em razão do excesso de H_2O_2 , utilizou-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem com dispersão axial para determinação da constante de velocidade pelo método dos mínimos quadrados (LEVENSPIEL, 1996). O modelo foi adaptado para levar em consideração a intensidade de radiação UV, variável relacionada à taxa de energia absorvida pelo meio reacional. Ao multiplicar a intensidade de radiação da luz UV (W/m^2) pelo tempo de exposição (s), obtém-se a fluência, ou dose de energia, expressa em J/m^2 . O modelo cinético proposto está representado na equação 7.

$$1 - X = \frac{4a \cdot e^{\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}}{\left[(1+a)^2 \cdot e^{\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right] - \left[(1-a)^2 \cdot e^{\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right]} \quad (7)$$

com a definido pela equação 8.

$$a = \sqrt{1 + 4k \cdot I \cdot t \cdot \left(\frac{D}{uL}\right)} \quad (8)$$

na qual X é o grau de conversão do reagente diuron, D é o coeficiente de dispersão (m^2/s), u é a velocidade de escoamento do líquido (m/s), L é o comprimento do reator tubular com espaço anular (m), I é a intensidade de radiação (W/m^2) e t é o tempo de detenção hidráulica ou tempo de residência médio (s). Sendo assim, a constante cinética k expressa em m^2/J .

A qualidade do ajuste entre os graus de conversão experimentais e calculados foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e da raiz quadrada dos erros médios ao quadrado (RSME), definidos pelas equações 9 e 10.

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}}][X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}}]}{\left[\sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}})^2 \right]^{0.5} \cdot \left[\sum_{i=1}^n (X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}})^2 \right]^{0.5}} \right\}^2 \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{exp_i} - X_{calc_i})^2}{n}} \quad (10)$$

RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios com traçador (NaCl) são mostrados na figura 2, cujas curvas representam a concentração do traçador na saída do reator em função do tempo, que permitiram a determinação do TDH apresentado na tabela 1. A dose de radiação, ou fluência, foi calculada a partir do TDH e da intensidade de radiação UV média (71 W/m²), calculada a partir da medida do radiômetro durante a execução dos ensaios (61,2 W/m²), apresentada, também, na tabela 1. Observou-se pelos valores do número de Reynolds (entre 131 e 247) que o escoamento foi laminar, que era premissa para utilização do modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial.

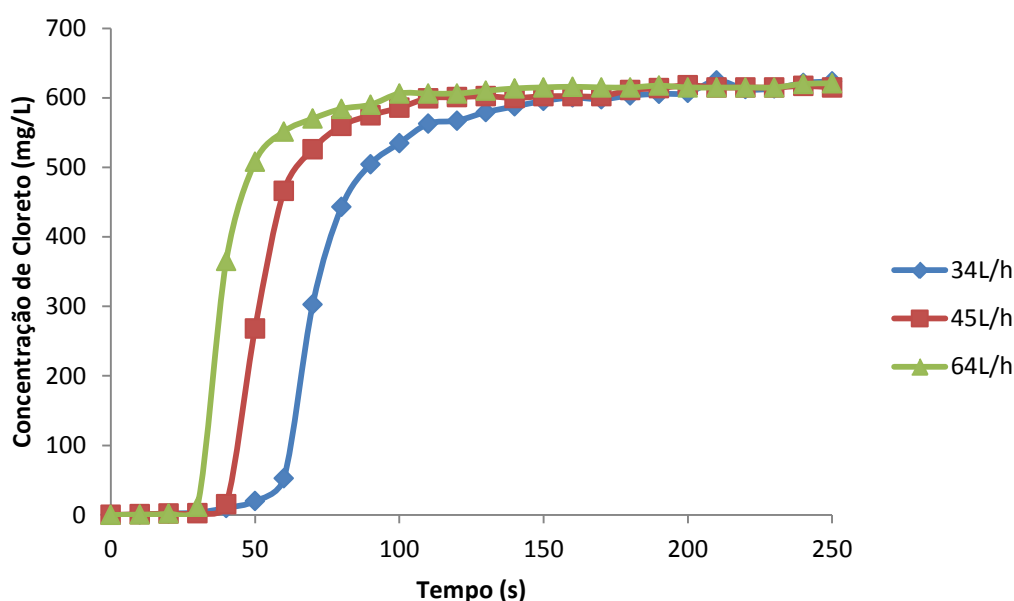


Figura 2: Resultados obtidos da concentração de cloreto em função do tempo de coleta para as diferentes vazões

Tabela 1: Tempo de Detenção Hidráulica, Variância, Dose de Radiação, número de Reynolds e Coeficiente de Dispersão Axial

Vazão (L/h)	Tempo de Detenção Experimental (s)	Variância (s ²)	Dose de Radiação (J/m ²)	Re	Coeficiente de dispersão axial D (m ² /s)
34	86	1065	6082,6	131	0,09
45	63	507	4458,2	174	0,16
64	51	630	3590,3	247	0,32

Na tabela 2 são mostrados os graus de conversão experimentais e calculados, bem como os parâmetros de avaliação da qualidade do ajuste (R^2 e RMSE). Notou-se que a fração de remoção (X) foi crescente em relação à concentração de peróxido de hidrogênio na entrada do reator, indicando maior degradação do herbicida. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio provavelmente levou a maior formação de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação do composto orgânico. No entanto, deve-se atentar ao fato que peróxido em maiores concentrações pode reduzir a taxa de degradação do diuron, pois os radicais podem se unir, formando novamente moléculas de peróxido, as chamadas reações de terminação, o que não ocorreu nas condições operacionais abordadas. Os graus de conversão experimentais, que variaram de 61,6 a 99,8%, reiteram a eficiência do uso do POA com peróxido de hidrogênio combinado à radiação UV para remoção de

diuron em efluentes. De acordo com os parâmetros R^2 e RMSE, que avaliam a qualidade do ajuste obtido pelo modelo, verificou-se que o modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial representou satisfatoriamente o consumo de diuron pelo POA nas condições estudadas, uma vez que os R^2 obtidos estavam no intervalo entre 0,9559 e 0,9997 e as RMSE foram de 0,8 a 6,9%. Observou-se também que as maiores concentrações de peróxido, 50 e 100 mg/L, apresentaram ajustes melhores ao modelo proposto.

Tabela 2: Resultados de grau de conversão de diuron, constante cinética do modelo para cada concentração de H_2O_2 e parâmetros estatísticos.

$[H_2O_2]$ (mg/L)	Vazão (L/h)	X_{exp_i}	X_{calc_i}	k (m^2/J)	R^2	RMSE (%)
0	34	87,0	77,6	0,00056	0,9559	6,9
	45	61,6	71,5			
	64	68,5	66,8			
10	34	91,4	89,1	0,00127	0,9969	2,1
	45	87,1	85,4			
	64	79,2	82,3			
20	34	98,0	97,2	0,00471	0,9969	2,3
	45	92,1	95,9			
	64	97,3	94,7			
50	34	98,6	98,3	0,00706	0,9997	0,8
	45	96,1	97,3			
	64	97,3	96,5			
100	34	97,8	98,8	0,00975	0,9994	1,0
	45	99,8	98,2			
	64	96,8	97,5			

A figura 3, complemento da tabela 2, avaliou o comportamento das constantes cinéticas calculadas para o modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial, em função do parâmetro experimental: concentração de peróxido de hidrogênio. Notou-se que a constante é crescente em relação à concentração de peróxido de hidrogênio que entra no reator, fato explicado pela maior geração de radicais hidroxila devido ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio.

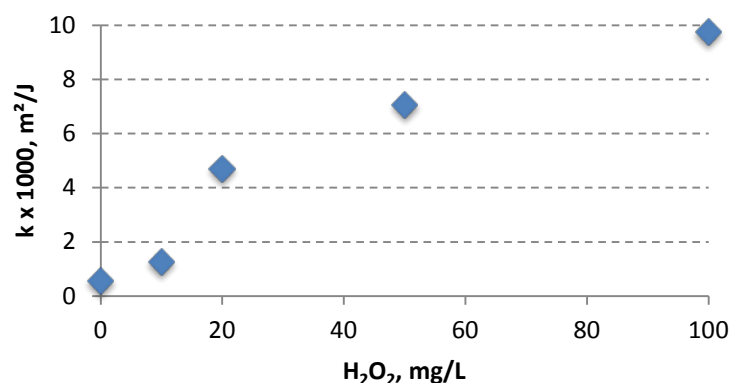


Figura 3: Comportamento da constante cinética para as concentrações de H_2O_2 estudadas

CONCLUSÕES

O uso do processo oxidativo avançado combinando peróxido de hidrogênio à radiação UV se mostrou eficiente para remoção de diuron, obtendo experimentalmente graus de conversão de conversão entre 61,6 e 99,8%. Ainda em relação ao grau de conversão, concluiu-se que X foi crescente em relação à concentração de peróxido de hidrogênio na entrada do reator, indicando maior degradação do herbicida.

A partir da análise dos resultados obtidos para os parâmetros de qualidade, concluiu-se que o modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial representou adequadamente a reação de consumo de diuron no POA H_2O_2/UV , dado que os coeficientes de determinação estavam no intervalo de 0,9559 e 0,9997 e as raízes quadradas dos erros médios ao quadrado entre 0,8 e 6,9%. Assim as constantes cinéticas obtidas para representar a degradação de diuron com o modelo proposto, nas condições experimentais utilizadas, podem ser utilizadas para o dimensionamento de outros tipos de reatores, desde que as relações de excesso sejam obedecidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL - Portaria nº 2914/ GM - Ministério da Saúde 12 de dezembro de 2011.
- BRILLAS, E.; PIPI, A.R.F.; SIRÉS, I.; ANDRADE, A.R.. Application of eletrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. *Chemosphere*, v.109, p.49-55, 2014.
- ISHIKI, Renata Rumi; ISHIKI, Hamilton Mitsugu; TAKASHIMA, Keiko. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO_2/H_2O interface. *Chemosphere*, Brasil, n. 10 , v. 58 p.1461-1469, 2005.
- LEVENSPIEL, O. The Chemical Reactor Omnibook. Oregon: OSU Book Stores, 1996.
- MACOUNOVÁ, Katerina; KRÝSOVÁ, Hana; LUDVÍK, Jiri; JIRKOVSK, Jiromír. Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of $Q-TiO_2$ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Republica Checa, v. 156, issues 1-3, 273-282, 2003.
- MORAGAS, W. M.; SCHNEIDER, M. O. Biocidas: suas propriedades e seu histórico no Brasil. *Caminhos de Geografia*, Uberlândia, vol. 3, n.10, p. 26 – 40, set. 2003.
- NITSCHKE, L.; SCHÜSSLER, W. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, v.36, p.35-41, 1998.
- OTURAN, A. Mehmet; EDELAHI, C. Mohamed.; OTURAN, Nihal; EL KACEME, Kacem; AARON, Jean-Jacques. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, issue 1-2 , p.82-89, 2010.
- PASCHOALATO, C.F.P.R.; DANTAS, A.D.B.; ROSA, I.D.A.; FALEIROS, R.J.R.; DI BERNARDO, L.. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. *SABESP Revista DAE* 179, n.1402. 2009. Disponível em <http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_179_n_1402.pdf>. Acesso em 13/04/2015.
- SANTOS, Vanessa Crhystina Lacerda. Degradação de diuron em água por meio de processo oxidativo na presença de H_2O_2 combinado com radiação ultravioleta. 75f. Dissertação de Mestrado - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias. Ribeirão Preto, 2008.
- SHANKAR, V. M; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways. *Chemosphere*, v. 66, n. 4, p.767-774, 2007.
- TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático Volume 03*. Campinas: Unicamp/IQ/LQA, ago 2004. 83p. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno2.pdf>>. Acesso em: 25/08/2014.
- WHITE, F. M. Mecânica dos Fluidos. Mc-Graw Hill, 1999.