

I-282 – AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO DE DIURON POR POA H₂O₂/UV EM REATOR TUBULAR COM ESCOAMENTO LAMINAR

Marília Vasconcellos Agnesini⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Doutoranda em Tecnologia Ambiental (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). Docente no Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Curso de Engenharia Química 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

O consumo exacerbado de agroquímicos pelo Brasil, sendo o diuron um dos mais utilizados, devido ao uso na cultura canavieira, exige estudo de tecnologias avançadas para remoção de microcontaminantes orgânicos da água de abastecimento. Os processos oxidativos avançados se destacam nesse papel. O trabalho utilizou a associação de peróxido de hidrogênio à radiação ultravioleta para formação de radicais hidroxila, visando ao consumo dos reagentes e minimização da concentração de compostos orgânicos intermediários para maximizar a mineralização em dióxido de carbono, água e outros compostos minerais. Foi realizado um estudo com solução de diuron em água destilada, na concentração de 10 mg/L, em reator de fluxo contínuo e regime permanente, variando concentração de peróxido de hidrogênio (0, 10, 20, 50 100 mg/L) e tempo de exposição à radiação ultravioleta (51, 63 e 86 s). As amostras coletadas foram analisadas quanto à concentração de diuron e carbono orgânico total, por cromatografia a gás após extração em fase sólida e pelo método de espectroscopia em infravermelho, respectivamente. O monitoramento da concentração de carbono orgânico total (COT) é útil no intuito de se avaliar o desempenho do processo, pois a remoção de COT está indiretamente ligada à mineralização. 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, para os parâmetros: diuron e COT. As constantes cinéticas foram obtidas pelo método dos mínimos quadrados, aplicado aos graus de conversão experimentais e calculados, sendo para diuron 0,56 a 9,75 m²/kJ e para COT 0,00525 a 0,0555 m²/kJ. A qualidade do ajuste foi avaliada pelos valores dos coeficientes de determinação (R²) 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 H₂O₂/UV nas condições estudadas, uma vez que os R² estiveram no intervalo de 0,9559 a 0,9997 e as RMSE foram de 0,8 a 6,9 %, e 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. Verificaram-se que as condições estudadas foram insuficientes para elevar o consumo dos subprodutos orgânicos intermediários, pois os graus de conversão estiveram abaixo de 24 %, e a qualidade do ajuste indicou que o modelo não representou satisfatoriamente o consumo de COT nesse estudo.

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

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores consumidores de agroquímicos, devido ao modelo agrícola e ampla diversidade biológica do país, que favorece a incidência de pragas e moléstias. O agronegócio é um dos pilares da economia brasileira. De acordo com o Ministério da Agricultura a cana de açúcar está entre as principais culturas e requer grande quantidade de agroquímicos, sendo os mais utilizados: 2,4-D, Ametrina, Clomazona, Hexazinona e Diuron. O crescimento dessa cultura foi 16 vezes maior no período de 1950 a 2006, segundo o Censo Agropecuário publicado pelo IBGE em 2006.

Ormad *et al.* (2007) define os herbicidas como substâncias sintetizadas para o controle de insetos indesejados, visando aumento na produtividade agrícola, no entanto, sabe-se que, geralmente, alguns compostos são tóxicos aos seres vivos, de difícil degradação, com efeitos bioacumulativos, e apresentam alto risco à qualidade das águas. O diuron é um agroquímico da classe dos herbicidas e do grupo químico das feniluréias, incluído na Portaria 2914 de 2011 o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde com valor máximo permitido de 90 microgramas/L.

Assim, o estudo de tecnologias para a degradação 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 do radical hidroxila ($\bullet OH$), poderoso e não seletivo oxidante, com potencial de oxidação de 2,80V, capaz de oxidar uma variedade de compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O trabalho estudou o potencial de degradação de diuron através POA que combina peróxido de hidrogênio à radiação ultravioleta. O POA H_2O_2/UV é baseado em duas etapas principais: fotólise da molécula de H_2O_2 pela radiação ultravioleta (UV), produzindo o radical $\bullet OH$, que é reagente consumido na etapa subsequente de oxidação das moléculas que se pretende remover. Em decorrência de ser uma reação fotoquímica, a reação de iniciação depende da absorção da energia da luz UV pelo peróxido. Uma vez iniciado o processo, o mecanismo de radical em cadeia, permite a conversão do radical hidroxila em $HO_2\bullet$ que também reage com o peróxido, formando novos radicais $\bullet OH$, propagando a reação dos radicais. Em razão do excesso de peróxido, os radicais formados a partir deles podem se recombinar, originando as reações de terminação, que são indesejadas durante o processo. Os radicais gerados degradam compostos orgânicos, cujos produtos finais são dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Assim, o monitoramento do parâmetro carbono orgânico total (COT) indica o grau de mineralização do composto orgânico degradado no POA, pois a reação de fotodegradação está ligada a mineralização e a formação de subprodutos intermediários.

Estudos já realizados acerca da cinética degradação do diuron mostram que os microcontaminantes tendem a uma reação de degradação de pseudo-primeira ordem (BRILLAS *et al.*, 2014, ISHIKI *et al.*, 2005; MACOUNOVÁ *et al.*, 2003; SHANKAR *et al.* 2007; OTURAN *et al.*, 2010), ou seja, o radical hidroxila assume uma hipótese cinética de estado quase estacionário.

Este trabalho tem como objetivo a determinação da constante cinética da reação de degradação do herbicida diuron, pelo POA peróxido de hidrogênio combinado à luz ultravioleta (UV), através da quantificação do residual de diuron e de carbono orgânico total, a aplicação do modelo cinético de primeira ordem para reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial, a fim de se avaliar as variáveis experimentais e o ajuste ao modelo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A água de estudo foi preparada com água destilada fortificada com diuron puro, de modo a obter uma concentração de 10 mg/L.

Os ensaios de POA foram realizados em instalação piloto composta por reator Sibrape® de volume útil de 650 mL com lâmpada UV Philips® modelo PL-L de 95W, radiômetro, uma bomba peristáltica, um misturador mecânico com 06 pás planas e um reservatório com capacidade para 14 litros. O reator fotoquímico anular foi

operado em fluxo contínuo e a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, é posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma cápsula de quartzo.

Foram realizados quinze ensaios, variando vazão de estudo (34 L/h, 45 L/h e 64 L/h) e a dosagem da concentração de peróxido de hidrogênio – 0 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L. A coleta das amostras foram feitas na saída do reator UV, após o acionamento da bomba. A concentração de diuron foi medida por cromatografia gasosa com detector de fósforo e nitrogênio e o carbono orgânico total (COT) foi determinado em equipamento de TOC Shimadzu pelo método NPOC, espectroscopia em infravermelho.

O tempo de detenção hidráulico (TDH) foi determinado por ensaio com traçador, segundo Levenspiel (1996), utilizando a técnica de estímulo e resposta. No reservatório preparou-se uma solução com 8L de água destilada e 8g de NaCl. Para cada vazão de estudo, foram coletadas amostras para análise de Cl⁻, a cada 10s, com tempo total de 250s. A determinação das concentrações de cloretos foi realizada por método titrimétrico com Hg(NO₃)₂. Como os tempos de coleta das amostras do traçador foram igualmente espaçados, a Equação 1 foi utilizada para determinar o TDH, supondo introdução de um sinal tipo degrau.

$$t = \sum_{i=1}^n t_i \frac{\Delta C_i}{\Delta C_{\text{máx}}} \quad \text{Equação 1}$$

O modelo cinético do reator tubular ou anular depende do tipo de escoamento existente no seu interior (laminar ou turbulento). Uma vez que o reator é formado por um espaço anular, utilizou-se o diâmetro hidráulico (d_H) para cálculo do número de Reynolds e confirmar a premissa assumida: escoamento laminar.

O modelo cinético para reator tubular com escoamento laminar envolve a dispersão axial das espécies químicas presentes (Levenspiel, 1996). Para tal, determinou-se o coeficiente de dispersão D (m²/s), que representa a difusão do diuron no processo. Para um reator tubular de escoamento laminar, o coeficiente de dispersão é calculado pela Equação 2.

$$D = D_D + \frac{u^2 \cdot d_H^2}{192 \cdot D_D} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual, D_D é a difusividade molecular do diuron em água, cujo valor é 8×10^{-10} m²/s, segundo IUPAC.

Em razão do excesso de H₂O₂ em relação ao diuron e das literaturas consultadas, adotou-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para reação de degradação de diuron em reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial para determinação da constante de velocidade pelo método dos mínimos quadrados (LEVENSPIEL, 1996). O modelo foi ajustado em função da fluência, ou seja, a taxa de energia que está sendo absorvida da luz UV na fotodegradação, calculada pelo produto da intensidade de radiação da luz UV (W/cm²) pelo tempo de exposição (s), expressa em J/cm, também chamada de dose de energia. O modelo cinético proposto está representado na Equação 3.

$$X = 1 - \frac{4a \cdot e^{\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}}{\left[(1+a)^2 \cdot e^{\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right] - \left[(1-a)^2 \cdot e^{\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right]} \quad \text{Equação 3}$$

O valor de a foi definido na Equação 4, adaptada da equação proposta de Levenspiel (1996).

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

Em que, X é o grau de conversão molar do reagente, L é o comprimento do tubo (m), I é a intensidade de radiação (W/m²) e t é o tempo (s). A constante cinética k é dada em m²/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 (RMSE), definidos através das Equações 5 e 6.

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}}][X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}}]}{\left[\sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}})^2 \right]^{0,5} \cdot \left[\sum_{i=1}^n (X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}})^2 \right]^{0,5}} \right\}^2 \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}_i} - X_{\text{calc}_i})^2}{n}} \quad \text{Equação 6}$$

RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios com traçador, cujas curvas, em degrau, representam a concentração do traçador na saída do reator em função do tempo, mostradas na Figura 1, permitiram a determinação do TDH apresentado na Tabela 1, juntamente com o número de Reynolds e o coeficiente de dispersão.

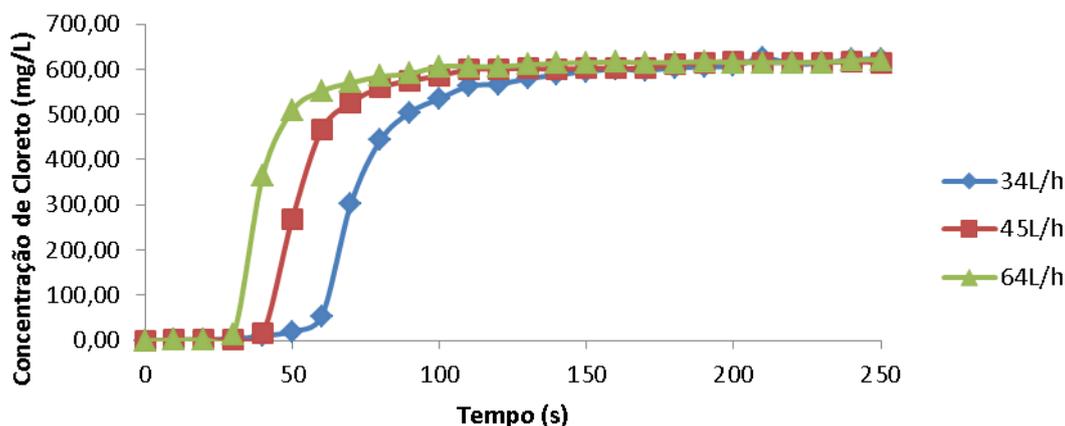


Figura 1: Resultados obtidos da concentração de cloreto em função do tempo para as diferentes vazões de estudo.

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

VAZÃO (L/h)	TDH (s)	Re	D (m ² /s)
34	86	131	0,09
45	63	174	0,16
64	51	247	0,32

Os TDH aumentaram com a diminuição das vazões, e assim, com maior tempo de contato com o oxidante e a radiação UV, esperou-se maior produção de radicais hidroxila, potencializando a degradação do microcontaminante. 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.

As análises de diuron e COT estão apresentadas na Figura 2. Notou-se que a fração de remoção de diuron foi crescente em relação à concentração de peróxido de hidrogênio na entrada do reator, indicando maior degradação do herbicida. O aumento da concentração do oxidante provavelmente levou a maior formação de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação do composto. No entanto, deve-se atentar às reações de terminação, em que os radicais podem se unir, formando novamente moléculas de peróxido, devido ao excesso

de peróxido, reduzindo assim a taxa de degradação do diuron. Observou-se também que a vazão menor de alimentação do reator apresentou as maiores taxas de degradação de diuron. 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.

Foi possível verificar que a remoção de COT foi crescente em relação aos aumentos da concentração de peróxido de hidrogênio na entrada e, contrariamente ao esperado, da vazão volumétrica. Pois, em princípio, o grau de conversão deveria decrescer com a diminuição do tempo de residência no reator. Observou-se também, na Figura 2 que as frações de remoção de COT foram inferiores a 24%, valores indicativos de baixas conversões do herbicida em espécies químicas oxidadas até as formas minerais, e assim, subprodutos intermediários (orgânicos) estão presentes no efluente do processo. Provavelmente, tempos de detenção hidráulicos superiores potencializem a mineralização, pois tempos de reação de centenas de minutos foram necessários para remoções de COT superiores a 80% (LOAIZA-AMBULUDI *et al.*, 2014).

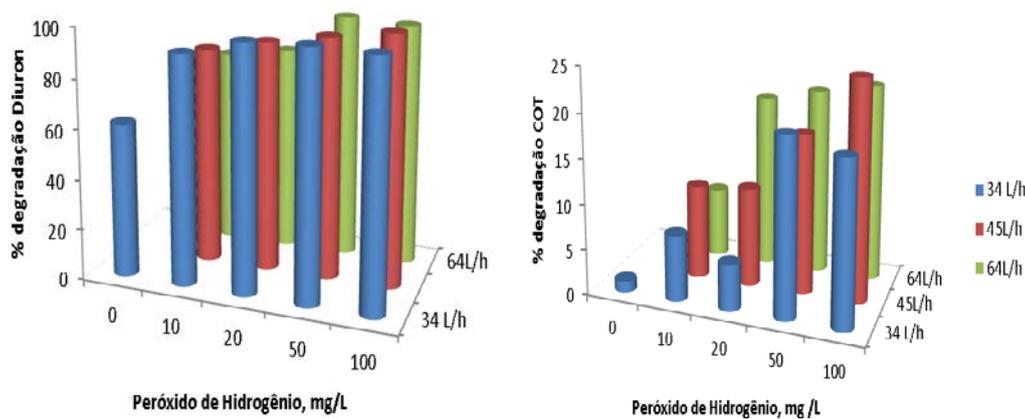


Figura 2: Remoção de diuron e COT nos ensaios de POA.

Na tabela 2 são mostradas as constantes cinéticas obtidas através do modelo cinético proposto, bem como os parâmetros de avaliação da qualidade do ajuste (R^2 e RMSE), para os graus de conversão diuron e COT.

Tabela 2: Constantes cinéticas e parâmetros estatísticos para conversões de diuron e COT.

[H ₂ O ₂] (mg/L)	DIURON			COT		
	k (m ² /J)	R ²	RMSE (%)	k (m ² /J)	R ²	RMSE (%)
0	0,00056	0,956	6,9	0,000005	0,748	0,71
10	0,00127	0,997	2,1	0,000016	0,887	1,13
20	0,00471	0,997	2,3	0,000024	0,173	6,65
50	0,00706	0,999	0,8	0,000048	0,826	3,56
100	0,00975	0,999	1,0	0,000056	0,734	5,09

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. Assim, o modelo cinético de primeira ordem de dispersão axial e escoamento laminar pode ser aplicado para essa reação de degradação de diuron por POA.

No entanto, quando se utilizou a remoção de COT como grau de conversão do modelo proposto notou-se que, os coeficientes de determinação (R^2) variaram no intervalo de 0,173 e 0,887, mostrando que a concentração de COT não deveria ser parâmetro mais indicado para justificar a variabilidade das conversões decorrentes do POA nas condições estudadas. Apesar dos baixos valores de RMSE, de 0,71 a 6,65%, o modelo cinético ajustado não foi capaz prever o comportamento dos resultados experimentais, cuja fração de remoção de COT tendeu a decrescer em relação ao tempo de detenção hidráulica, apesar dos valores previstos serem

próximos aos valores experimentais, principalmente para concentrações de H_2O_2 na entrada superiores a 10 mg/L. Essa discrepância pode ser atribuída ao se assumir que a reação de degradação de COT tenha sido de 1ª ordem e direta, pois foram observados a formação de produtos intermediários (elevadas concentrações de COT ainda permaneceram no efluente) ao mesmo tempo em que havia o consumo do reagente principal (PRIMO, et al., 2007), assim as reações ocorriam em série, e Loaiza-Ambuludi et al. (2014) obtiveram melhor ajuste em relação ao consumo de COT no processo UV/ H_2O_2 quando a reação foi adotada como sendo de 2ª ordem.

CONCLUSÕES

O uso do POA H_2O_2 /UV se mostrou eficiente para degradação do herbicida diuron, com graus de conversão de diuron entre 61,6% e 99,8%, sobretudo nas concentrações mais elevadas do oxidante (50 e 100 mg/L). No entanto, pela análise de COT, nada pode se afirmar quanto aos subprodutos orgânicos formados, pois os graus de conversão obtidos foram inferiores a 24%, sendo assim, as condições operacionais devem ser otimizadas para maximizar esta conversão no sentido de mineralizar os compostos, e assegurar quanto aos compostos restantes em solução após o processo.

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. O método descrito e utilizado no estudo foi condizente com o intuito inicial de descrever a remoção de COT, porque permitiu a aplicação do modelo cinético ajustado apesar dos baixos valores de RMSE, o modelo não foi capaz prever o comportamento dos resultados experimentais, ainda que valores calculados da fração de remoção tenham sido próximos aos experimentais, sobretudo para concentrações de H_2O_2 na entrada superiores a 10 mg/L. Os valores obtidos para R^2 (0,173 e 0,887) sugerem que o modelo de primeira ordem e reação direta não foi adequado para prever a reação de degradação de COT, sendo necessários estudos para verificação de tal consumo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL - Portaria nº 2914/ GM - Ministério da Saúde 12 de dezembro de 2011.
2. IBGE, Censo Agropecuário. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/51/agro_2006.pdf Acesso em janeiro, 2015.
3. LEVENSPIEL, O. *The Chemical Reactor Omnibook*. Oregon: OSU Book Stores, 1996.
4. LOAIZA-AMBULUDI, Silvia; OTURAN, Mehmet A.; PANIZZA, Marco; OTURAN, Nihal. *Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis*. *Catalysis Today*, v.224, p.29-33, 2014.
5. 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.
6. PRIMO, Oscar; RIVERO, Maria J.; ORTIZ, Immaculada; IRABIEN, Angel. *Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity*. *Chemical Engineering Journal*, v.134, p.23-28, 2007.
7. 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.