

I-049 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA OXIDAÇÃO COM RADIAÇÃO UV E RADIAÇÃO UV COMBINADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DE DIURON EM ÁGUA

Maristela Silva Martinez⁽¹⁾

Doutora em Ciências Pelo IQ de São Carlos/USP. Bacharel em Química pela FFCLRP/ USP. Docente do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.

Luiz Di Bernardo

Doutora em Ciências Pelo IQ de São Carlos/USP. Bacharel em Química pela FFCLRP/ USP. Docente do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto- UNAERP.

Fábio de Paiva Balan

Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP

Talita Rafaella da Silva Boldrin

Aluna de Graduação do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP

Vanessa Crhystina Lacerda Santos

Aluna do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP

Endereço⁽¹⁾: Rua Angico 507 Ribeirão Preto SP- CEP: 14040-240 - Brasil - Tel: (16) 36308225 - e-mail: rmmartinez@unaerp.br

RESUMO

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] é um herbicida pertencente ao grupo químico das feniluréias recomendado para aplicação em diversas culturas no Brasil, entre elas a cana-de-açúcar. Apresenta alta persistência e adsorção no solo sendo encontrado em efluentes de ETA em municípios da Alemanha. O diuron foi incluído na Portaria 2914 do MS e seu valor máximo permitido é de 90 mg/L. Dessa forma a avaliação de metodologia para degradação deste composto é de grande importância. Nesse trabalho foi avaliada a eficiência da aplicação do processo oxidativo H_2O_2 combinado com radiação UV em um reator com fluxo contínuo. O ensaio oxidativo combinando com H_2O_2 /UV foi realizado em um sistema de Fluxo contínuo composto por um reator Sibrape[®] de volume útil de 650 mL com lâmpada UV Philips[®] modelo PL-L de 95W; uma bomba peristáltica, um misturador mecânico com 06 pás planas e um reservatório com capacidade para 14 litros com quatro chicanas. Foi aplicada a dose de 20 mg/L de peróxido de hidrogênio com uma vazão de 34 L/h e um volume de 8 litros de água contendo 10 mg/L de Diuron. Foram monitorados pH, concentração de diuron, residual de peróxido de hidrogênio e Carbono orgânico total. A intensidade de radiação UV foi medida com radiômetro SIBRAPE in situ. Foram realizados ensaios controle com a aplicação apenas de peróxido de hidrogênio e com radiação UV isolada. Pelos estudos realizados e sob as condições experimentais mostradas, conclui-se que a degradação do diuron pelo processo oxidativo H_2O_2 /UV têm uma melhor eficiência quando comparado com a oxidação com UV ou peróxido de hidrogênio isolados. Tanto a concentração de diuron quanto o COT sofreram maior redução com o processo oxidativo avançado H_2O_2 /UV

PALAVRAS-CHAVE: Diuron, degradação por POA, Peróxido de hidrogênio/UV, radiação UV

INTRODUÇÃO

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] é um herbicida pertencente ao grupo químico das feniluréias. É recomendado para aplicação em diversas culturas no Brasil, sendo muito aplicado na cultura de cana-de-açúcar, representando 95% das aplicações de herbicidas nesta cultura (AMARAL et al).

Este composto apresenta alta persistência e adsorção ao solo, podendo contaminar solos agrícolas e o ambiente urbano. 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.

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 mg/L.

Dessa forma a avaliação de metodologias para a degradação 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 POAs são baseados 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).

Este trabalho apresenta o estudo da degradação do diuron presente em água através de processos oxidativos avançados, utilizando o oxidante peróxido de hidrogênio na presença de radiação ultravioleta utilizando um sistema de tratamento contínuo.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio oxidativo combinando com H_2O_2 /UV foi realizado em um sistema de Fluxo contínuo composto por um reator Sibrape® de volume útil de 650 mL com lâmpada UV Philips® modelo PL-L de 95W; uma bomba peristáltica, um misturador mecânico com 06 pás planas e um reservatório com capacidade para 14 litros com quatro chicanas. (Figura 1)



Figura 1 Imagem do Sistema utilizado nos ensaios em ciclo contínuo

Para os ensaios de oxidação foram utilizados 8 litros de solução de estudo, sendo esta preparada com água destilada e o herbicida puro, de modo que a solução obtivesse uma concentração de 10 mg/L de diuron.

A vazão estudada neste trabalho foi de 34 L/h. Foram realizados ensaios com aplicação de UV isolado, peróxido isolado e com a combinação de peróxido de hidrogênio com a radiação UV. Foi realizado um ensaio com marcador com NaCl para verificar o tempo de detenção hidráulica na vazão estudada.

Todos os ensaios oxidativos foram realizados no mínimo em duplicata, com dosagem de H_2O_2 de 20 mg L^{-1} de H_2O_2 . Foram monitorados pH, residual de peróxido de hidrogênio, a concentração de diuron e a concentração de carbono orgânico total (COT).

O pH foi monitorado in situ com potenciostato digital e eletrodo combinado previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e pH 7. O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado por método espectrofotométrico utilizando oxalato de titânio. O diuron foi determinado por método cromatográfico (CG)

após extração em fase sólida utilizando cartucho C18. O COT foi determinado em equipamento de TOC Shimatzu pelo método NPOC. Foram coletadas amostras bruta e após o estabelecimento do tempo de detenção hidráulica do reator (a partir de 200 s).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o gráfico da concentração de cloreto em função do tempo para determinação do tempo de detenção hidráulica do reator UV na vazão de 34 L/h.

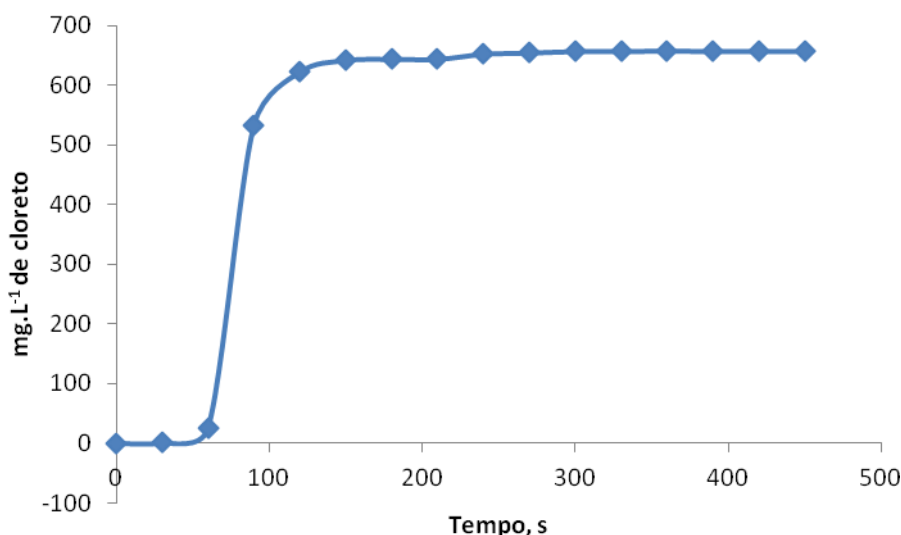


Figura 2 Variação da concentração (mg/L) de cloreto em função do tempos (s) para vazão de 34 L/h

Analisando-se o gráfico apresentado na Figura 2 foi definido o tempo para a primeira coleta de amostra em 200 s sendo assegurado que a partir deste tempo a amostra passou por todo o reator. Com este tempo foi calculado a intensidade de radiação UV a qual a amostra foi submetida. Sendo a intensidade de radiação UV medida pelo radiômetro ($I = 6,122 \text{ mW/cm}^2$) e o tempo de contato de 200 s a dose de radiação foi calculada.

$$D_{34\text{L.h}^{-1}} = 6,122 \text{ mW/cm}^2 \cdot 200 \text{ s}$$

$$D_{34\text{L.h}^{-1}} = 1224 \text{ mWs/cm}^2$$

A tabela 1 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio combinado com a radiação UV.

Tabela 1 Resultados de pH, COT, Diuron e residual de peróxido de hidrogênio no ensaio com 20 mg/L de H₂O₂ combinado com radiação UV com vazão de 34 L/h

Amostra	pH	COT, mg/L	Diuron, mg/L	Residual de H ₂ O ₂ , mg/L
Bruta	5,07	5,737	10,64	-
1	5,01	4,871	0,218	5,52
2	5,00	4,375	0,208	5,58
3	4,99	5,208	0,210	5,64
4	4,98	4,748	0,276	5,58

A concentração média de TOC foi de 4,741 mg/L. Quando comparado com a concentração da amostra bruta verifica-se a mineralização de 8,33% do carbono orgânico inicial. Já com relação a degradação do diuron esta foi de 97,9%, passando de 10,64 mg/L para uma média de 0,228 mg/L.

A tabela 2 apresenta os resultados do ensaio com a radiação UV isolada.

Tabela 2 Resultados de pH, COT, Diuron no ensaio com radiação UV com vazão de 34 L/h

Amostra	pH	COT, mg/L	Diuron, mg/L
Bruta	5,27	4,937	10,112
1	5,24	5,461	1,286
2	5,05	5,598	1,242
3	5,24	5,017	1,624
4	5,30	5,141	1,536

A concentração média de TOC foi de 5,30 mg/L. Quando comparado com a concentração da amostra bruta verifica-se que não houve mineralização do carbono orgânico inicial. Já com relação ao diuron a concentração foi de 10,112 mg/L na amostra bruta para 1,422 mg/L nas amostras tratadas representando uma degradação de cerca de 86%.

A tabela 3 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio isolado..

Tabela 3 Resultados de pH, COT, Diuron e residual de peróxido de hidrogênio no ensaio com 20 mg/L de H₂O₂ com vazão de 34 L/h

Amostra	pH	COT, mg/L	Diuron, mg/L	Residual de H ₂ O ₂ , mg/L
Bruta	4,88	4,306	10,12	-
1	4,78	4,291	10,36	5,52
2	4,79	4,066	10,93	5,58
3	4,81	4,178	7,57	5,64
4	4,72	4,127	8,87	5,58

A concentração média de TOC foi de 4,165 mg/L. Quando comparado com a concentração da amostra bruta verifica-se a mineralização de 3,2% do carbono orgânico inicial. Já com relação a degradação do diuron esta foi de 6,8%, passando de 10,64 mg/L para uma média de 9,43 mg/L.

CONCLUSÕES

Pelos estudos até então realizados e sob as condições experimentais mostradas, conclui-se que a degradação do diuron pelo processo oxidativo H₂O₂/UV têm uma melhor eficiência quando comparado com a oxidação com UV ou peróxido de hidrogênio isolados. Tanto a concentração de diuron quanto o COT sofreram maior redução com o processo oxidativo avançado H₂O₂/UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, Luiz A. do; FILHO, Antonio N.; JUNIOR, Oswaldo D. R.; FERREIRA, Fernanda L. A. BARROS, Ludmilla S. S. Água de consumo humano como fatos de risco à saúde em propriedades rurais. **Revista Saúde Pública**, v. 37 n. 4, p. 510-514, 2003.
2. [BRASIL] - Portaria no 2914/ GM - Ministério da Saúde 12 de dezembro de 2011.
3. NITSCHKE, L.; SCHÜSSLER, W. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. **Chemosphere**, v.36, p.35-41, 1998
4. 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/caderno3.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2009.