



## II-410 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE DIURON E HEXAZINONA POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMBINADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

**Maristela Silva Martinez<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química pela F.F.C.L.R.P/USP. Mestre e Doutora em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos /USP, Professora da Universidade de Ribeirão Preto/UNAERP.

**Cristina F.P. R. Paschoalato**

Engenheira Química pela Universidade de Mogi das Cruzes. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos/USP, Professora da Universidade de Ribeirão Preto/UNAERP.

**Renan Almeida Guerra**

Aluno do 7º Semestre do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto. Bolsista de Iniciação Científica FAPESP.

**Tullio Henrique de Sousa**

Aluno do 3º Semestre do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto. Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/Engenharia Civil pela Escola de Engenharia Kennedy. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Consultora da COPASA-MG. Doutoranda em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Angico, 507 – Jardim Recreio – Ribeirão Preto - SP - CEP: 14040-240- Brasil - Tel: (16) 36308225 - e-mail: [mmartine@unaerp.br](mailto:mmartine@unaerp.br)

### RESUMO

Os herbicidas representam a classe de agrotóxicos mais empregados na cultura da cana-de-açúcar. Entre eles o Velpar, constituído por uma mistura de diuron e hexazinona, vem sendo amplamente aplicado atualmente. O diuron é um herbicida pertencente ao grupo químico das feniluréias e a hexazinona é um herbicida pertencente ao grupo químico triazinona, ambos compostos orgânicos aromáticos. As roupas utilizadas pelos agricultores que aplicam o herbicida, quando lavadas geram um efluente contaminado com os ativos diuron e hexazinona, assim como a água utilizada no triplice enxágue dos equipamentos e embalagens. Estes efluentes não devem ser lançados diretamente nos corpos d'água sem um tratamento prévio e vem gerando problemas para os responsáveis pelo cultivo da cana. Com isso o desenvolvimento de metodologias para a degradação deste ativos 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 2,80 V, pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Neste Contexto, nesse trabalho foi estudada a degradação do diuron e hexazinona através de processos oxidativos avançados, utilizando os oxidantes: peróxido de hidrogênio na ausência e presença de luz ultravioleta.

**PALAVRAS-CHAVE:** POA, Peróxido/UV, Diuron, Hexazinona, Oxidação.

### INTRODUÇÃO

O cultivo da cana-de-açúcar vem ganhando cada vez mais espaço em todas as regiões do Brasil. A área de cana-de-açúcar no estado de São Paulo cresceu 13,5% para a safra 2007/2008, segundo levantamento do Instituto de Economia Agrícola, da Secretaria estadual de Agricultura e Abastecimento. São 4,83 milhões de hectares, ante 4,25 milhões de hectares com canaviais em 2006. Os números do Instituto indicam, também, que a safra vigente terá à disposição 319,6 milhões de toneladas de matéria-prima para o açúcar e para o álcool. Os herbicidas representam a classe de agrotóxicos mais empregada na cultura da cana-de-açúcar. Entre eles o Velpar, constituído por uma mistura de diuron e hexazinona, vem sendo amplamente aplicado atualmente. O diuron é um herbicida pertencente ao grupo químico das feniluréias e a hexazinona é um herbicida pertencente ao grupo químico triazinona. As roupas utilizadas pelos agricultores que aplicam o



herbicida, quando lavadas geram um efluente contaminado com os ativos diuron e hexazinona, assim como a água utilizada no triplice enxágue dos equipamentos e embalagens. Estes efluentes não devem ser lançados diretamente nos corpos d'água sem um tratamento prévio e vem gerando problemas para os responsáveis pelo cultivo da cana.

Com isso o desenvolvimento de metodologias para a degradação deste ativos é de grande relevância. As tecnologias físico-químicas como filtração por membranas ou adsorção por carvão ativado são caras e comercialmente não atrativas. Além disso, estes processos transferem os poluentes de uma fase para outra em vez de eliminá-los do efluente. Portanto, 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.

Os processos químicos definidos como Processos Oxidativos Avançados (POA) constituem tecnologias alternativas para o tratamento de vários contaminantes orgânicos recalcitrantes e têm sido aplicados, com sucesso, na remediação in situ de solos contaminados e efluentes diversos contendo estes compostos (Rodriguez, M. et al, 2002; Haseneder, R., et al., 2001; Kang, S-F, et al, 2001; Simonnot, M. O. et al, 2007; Cavalcante de Lima, G. et al, 2007; Araújo, R. S., 2007). O mecanismo de destruição das moléculas orgânicas pelos POA é baseado na formação de um poderoso e não seletivo oxidante, o radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ), que com um potencial de oxidação de 2,80 V, pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos.

Neste Contexto, nesse trabalho foi estudada a degradação do diuron e hexazinona através de processos oxidativos avançados, utilizando os oxidantes: peróxido de hidrogênio na ausência e presença de luz ultravioleta.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas 3 tipos de água de estudo. Nos três casos foi utilizada água Mille Q com a adição de 10 mg/L de diuron, hexazinona e velpar que é o produto comercial contendo 4,68 mg/L de Diuron e 1,36 mg/L de hexazinona respectivamente. Em seguida foi realizada a caracterização de cada água de estudo segundo os parâmetros pH, concentração de Diuron e concentração de Hexazinona. Para as medidas de pH foi utilizado um peagâmetro analion com eletrodo de vidro combinado. As concentrações de diuron e hexazinona foram realizadas por cromatografia gasosa com extração em fase sólida. A extração em fase sólida foi feita em um sistema a vácuo com cartucho C -18. A fase sólida foi ativada com adição de 10mL de metanol em incremento de 1mL e em seguida foi passado 100mL da amostra. A eluição foi realizada com 25mL de metanol em incrementos de 5mL. As análises cromatográficas foram realizadas segundo metodologia USEPA 507 (1995) adaptada. Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG - DNP) Varian modelo CP3800. A coluna utilizada foi da Factorfour Capillary Column, modelo Vf - 5ms 30m x 0,25mm ID e 0,25µm de filme. As condições de operação foram: corrente de pérola de 3300A, temperatura do injetor de 250°C e temperatura do detector de 300°C, rampa de aquecimento de 120°C por 1min, uma velocidade de 6°C.min<sup>-1</sup> até 180°C e uma velocidade de 15°C/min até atingir 300°C onde permanece por 2,5min totalizando um tempo de corrida de 21,30min.

## ENSAIOS DE DEMANDA

Nestes ensaios foi utilizado peróxido de hidrogênio 100 volumes (33% m/v). Em todos os experimentos foram utilizados 100 mL de cada solução de estudo, o pH foi medido através de um peagâmetro analion com eletrodo de vidro combinado. Foram realizados ensaios com a adição de soluções de  $H_2O_2$  de concentrações de 1mg/L, 2mg/L, 3mg/L, 4 mg/L, 5mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 12 mg/L, 14 mg/L, 16 mg/L, 18 mg/L, 20 mg/L, respectivamente. As soluções foram mantidas sob agitação com a utilização de agitador magnético por um período de 2 h. Foram determinadas as concentrações residuais de  $H_2O_2$  por espectrofotometria visível. Foi utilizado o método de oxalato de titânio. Foi preparado o reagente com 5 gramas de  $K_2TiO(C_2O_4).2H_2O$  e 7,5 g de ácido oxálico dihidratado em 250 mL de água MilleQ. Foi construída uma curva de calibração com concentrações de 5 a 60 mg.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$ . Em 50 mL de solução foram adicionados 2,5 mL do reagente, aguardou-se 5 minutos e realizou-se a leitura em 385 nm.



## ENSAIOS COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Após realizado o ensaio de demanda foram realizados ensaios para a avaliação da degradação dos herbicidas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Em 100 ml de cada água de estudo foi aplicada uma dosagem de 10mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora tipo shaker por 72 h. Foram coletadas amostras após 2 horas de ensaio e no final. Foram então realizadas as análises dos herbicidas por cromatografia. Os ensaios foram realizados em triplicata.

## ENSAIOS COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV

Nestes ensaios foi utilizado um reator do tipo batelada, com chicanas, agitador mecânico com pá agitadora tipo 3 pás planas, uma bomba peristáltica e um reator de Ultra-violeta conforma figura 1.



Figura 1 Imagem do Sistema Utilizado no Tratamento combinado com radiação Ultravioleta

Os ensaios foram realizados com 12 litros de uma solução 10 mg/L do produto comercial Velpar e uma dosagem de 20 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O sistema foi agitado com motor de rotação à aproximadamente 2700 RPM e recirculado através do reator UV com a bomba peristáltica com vazão de 60L/h. Foram coletado alíquotas em tempos variáveis. Após a coleta dessas alíquotas foi realizada a extração de todos os pontos e realizada as análises dos herbicidas. Com os resultados foi possível determinar acinética da reação envolvida no processo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio de demanda realizado para o herbicida diuron, hexazinona e Velpar estão apresentados nas tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3 respectivamente.

Tabela 1 Resultados obtidos nos ensaios de demanda de peróxido de Hidrogênio para oxidação de Solução 10 mg.L<sup>-1</sup> de Diuron

Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Demanda de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Cor aparente	Turbidez	pH da solução
1	0,95	0,05	<1	0,31	5,9
2	1,42	0,58	<1	0,23	5,93
3	1,89	1,11	<1	0,48	5,92
4	3,78	0,22	<1	0,25	5,85
6	5,67	0,33	<1	0,81	5,48
8	7,56	0,44	<1	0,32	5,95
10	7,62	2,38	<1	0,52	5,83
12	8,5	3,5	<1	0,66	5,9
14	10,39	3,61	<1	0,51	5,93
16	12,28	3,72	<1	0,19	5,92
18	13,23	4,77	<1	0,17	5,85

Tabela 2 Resultados obtidos nos ensaios de demanda de peróxido de Hidrogênio oxidação de Solução 10 mg.L<sup>-1</sup> de Hexazinona

Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Demanda de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Cor aparente	Turbidez	pH da solução
1	0,472	0,528	<1	0,18	5,75
2	1,417	0,583	<1	0,28	6,64
3	1,890	1,110	<1	0,14	5,78
4	2,363	1,637	<1	0,24	6,02
5	2,835	2,165	<1	0,18	5,76
6	3,308	2,692	<1	0,22	5,9
7	5,671	1,329	<1	0,14	5,7
8	7,561	0,439	<1	0,29	5,94
10	8,506	1,494	<1	0,21	5,21
12	9,452	2,548	<1	0,24	5,19
14	11,342	2,658	<1	0,25	5,2
16	12,287	3,713	<1	0,23	5,26
18	13,232	4,768	<1	0,18	6,07

Tabela 3 Resultados obtidos nos ensaios de demanda de peróxido de Hidrogênio oxidação de Solução 10 mg.L<sup>-1</sup> de Velpar

Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Demanda de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Cor aparente	Turbidez	pH da solução
1	0,472	0,528	<1	0,18	5,75
2	1,417	0,583	<1	0,28	6,64
3	1,890	1,110	<1	0,14	5,78
4	2,363	1,637	<1	0,24	6,02
5	2,835	2,165	<1	0,18	5,76
6	3,308	2,692	<1	0,22	5,9
7	5,671	1,329	<1	0,14	5,7
8	7,561	0,439	<1	0,29	5,94
10	8,506	1,494	<1	0,21	5,21
12	9,452	2,548	<1	0,24	5,19
14	11,342	2,658	<1	0,25	5,2

Concluiu-se que a demanda de peróxido de hidrogênio necessária para os ensaios com POA são de 14 mg/L para a hexazinona, 16 mg/L para o diuron e 18 mg/L para o Velpar.

### Resultados para ensaio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Na tabela 4 estão apresentadas as médias dos resultados das concentrações com os desvios padrão para o ensaio com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os herbicidas isolados e para os herbicidas combinados (Comercial).

Tabela 4 Concentração de Diuron e hexazinona antes e após adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	Concentração inicial (mg/L)	Concentração após 2h(mg/L)	Concentração após 72h (mg/L)
diuron	4,017	3,228	3,562
hexazinona	1,965	1,422	1,468
velpar (diuron)	3,059	2,936	2,772
velpar (hexazinona)	1,786	1,284	1,432

Os resultados apresentados mostram a ineficiência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não combinado para a remoção dos herbicidas os resultado mostram um leve decaimento na concentração inicial, mesmo após 72 horas de ensaio não houve mudanças significativas.



### Resultados para ensaio $H_2O_2$ +UV

Na tabela 5 está apresentado o comportamento das concentrações de diuron e Hexazinona durante o experimento num tempo de 40 minutos.

Tabela 6 Concentrações de Diuron e Hexazinona durante ensaio com  $H_2O_2$ /UV

tempo (min)	Diuron(mg/L)	Hexazinona (mg/L)
0	4,536	1,704
5	2,947	1,295
10	2,062	0,971
15	1,176	0,625
20	0,735	0,41
25	0,334	0,227
30	0,186	0,125
35	0,147	0,106
40	0,0929	0,0666

Na figura 2 temos os resultados das concentrações de Hexazinona e Diuron durante tratamento com peróxido de Hidrogênio/UV.

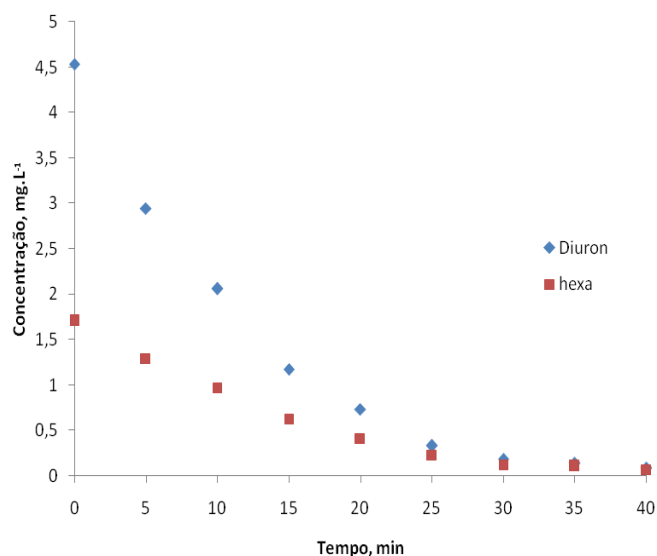


Figura 2 Resultados das concentrações de Hexazinona e Diuron durante tratamento com peróxido de Hidrogênio/UV

Pode-se observar que há uma redução significativa das concentrações de hexazinona e diuron durante os experimentos. Houve uma redução de 92,8% do diuron e 89,4% da hexazinona.

As Figuras 3 e 4 apresentam gráficos da cinética da degradação dos herbicidas, considerando processo com cinética de primeira ordem.

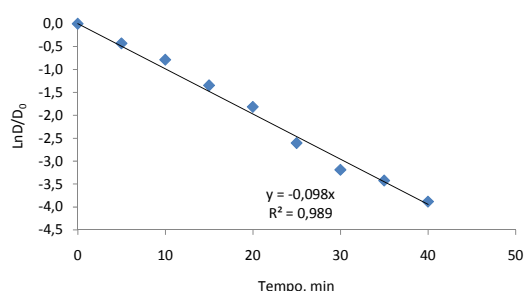


Figura 3 Gráfico do logaritmo neperiano da concentração Inicial/Concentração final de Diuron em função do tempo

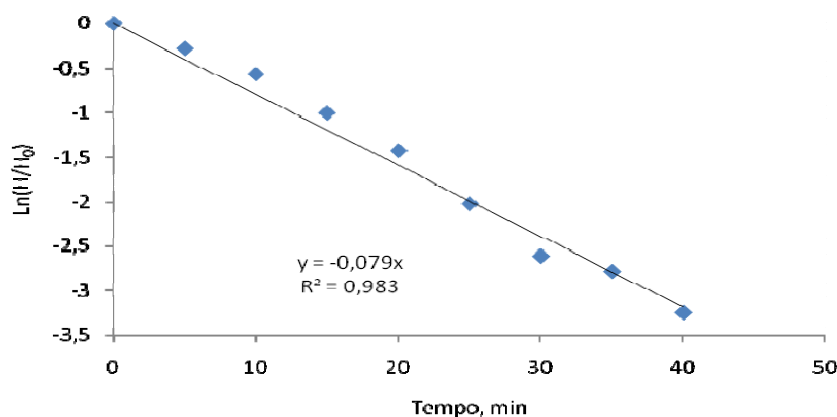


Figura 4 Gráfico do logaritmo neperiano da concentração Final/Concentração Inicial de Hexazinona em função do tempo

Pode-se observar uma boa correlação ( $R^2 = 0,99$ ) tanto para o Diuron quanto para a hexazinona, confirmando uma degradação com cinética de primeira ordem. A constante de velocidade das reações (-coeficiente angular da reta) são de  $0,098 \text{ min}^{-1}$  para o Diuron e  $0,079 \text{ min}^{-1}$  para a hexazinona. Dessa forma, a degradação do diuron ocorre com maior velocidade que a degradação da hexazinona. O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) da degradação do diuron é de 7,07 minutos enquanto que para a hexazinona o  $t_{1/2} = 8,77 \text{ min}$ . A Tabela 7 apresenta as concentrações residuais de peróxido de hidrogênio determinadas.

Tabela 7 Concentrações residuais de Peróxido de Hidrogênio

Tempo, min	Residual de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
0	18,94
5	18,59
10	18,06
15	17,57
20	17,40
25	16,77
30	16,47
35	16,01
40	15,94

Pode ser observado que o há um consumo de apenas  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio.



## CONCLUSÕES

Os ensaios de demanda foram necessários para obter uma melhor concentração para os experimentos.

Os ensaios feitos com o peróxido de hidrogênio não combinado se mostraram ineficazes na remoção dos herbicidas.

Os estudos de degradação de solução contendo herbicidas constituídos pela mistura de diuron e hexazinona por peróxido de hidrogênio combinado com luz ultravioleta se mostraram efetivo.

Observou-se uma degradação de 92,8% do diuron e 89,4% da hexazinona presente.

O estudo a degradação cinético mostrou que se comporta como um processo de primeira ordem com constante de velocidade de  $0,077 \text{ h}^{-1}$  para o diuron e  $0,072 \text{ h}^{-1}$  para a hexazinona.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, R. S.; BUARQUE, H. L. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; MACIEL, M. M. S.; VERÇOSA, C. N. Degradação de fenol e nitrofenóis em solução aquosa via processo fenton *In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007.*
2. CAVALCANTE DE LIMA, G.; VIEIRA, F. F.; FARIA, D. O; PEREIRA DE LIMA, C. A.; ROSAS, J. R., *In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007.*
3. HASENEDER, R.; MAYER, R.; HÄRTEL, G.; GHALY, M.; Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. , *Waste Management*, 21 (2001) p. 41-47.
4. KANG, S-F, CHEN, H-W; WANG, G-S, Catalysed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents. *The Science of the Total Environment*, 277 (1001) p. 87-94.
5. RODRIGUEZ, M.; PASCUAL, E.; CANTRERAS, S.; JIMÉNEZ, J; ESPULGAS, S. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36 (2002) p. 1034-1042
6. SIMONNOT, M. O; PAULA TEREZA DE SOUZA E SILVA, P. T. S; MOTTA, M.; SILVA, V. L. Degradação dos HPA por permanganato de potássio num solo contaminado da França – estudo de caso. *In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007.*